



Elisabete de Jesus Morais Crespo

Licenciatura em Engenharia das Energias Renováveis e
Ambiente

**Digestão Anaeróbia de resíduos
agroalimentares: Reutilização das
frações líquidas e sólidas (state-of-art)**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Energia e
Bioenergia

Orientador: Paulo Alexandre da Costa Lemos

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes

Arguente: Prof. Doutora Maria Teresa Lourenço dos Santos

Vogal: Prof. Doutor Paulo Alexandre da Costa Lemos



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro 2013

Elisabete de Jesus Morais Crespo

**Digestão Anaeróbia de resíduos
agroalimentares: Reutilização das
frações líquidas e sólidas (state-of-art)**

Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de ciências e
Tecnologias, para obtenção do Grau de Mestre e Energia e Bioenergia

Orientador: Paulo Alexandre da Costa Lemos

Novembro 2013

FICHA TÉCNICA

Título: Digestão Anaeróbia de resíduos agroalimentares: Reutilização das frações líquidas e sólidas (state-of-art).

Autora: Elisabete de Jesus Morais Crespo

Objetivo do presente trabalho: Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, para obtenção de Grau de Mestre em Energia e Bioenergia.

Orientação científica do trabalho: Professor/ Investigador Doutor Paulo Costa Lemos

Contactos da autora: Largo da Boavista nº 31, 7300-090 Portalegre, Portugal

Email: Elisabete.jmc@gmail.com

Telefone: 932368522

Local: Lisboa, Portugal

Ano: 2013

Copyright©

O conteúdo da presente dissertação é da inteira responsabilidade do autor.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmã, pela compreensão, apoio e todo o incentivo durante o meu percurso académico, sem eles nada disto teria sido possível.

Ao Professor Doutor Paulo Lemos, pela orientação, disponibilidade, ajuda e transmissão de alguns conhecimentos essenciais para a realização deste trabalho.

À Mestre Maria Bernardo, Bolseira do Doutoramento de FCT-UNL, pelo apoio prestado.

Ao Professor Doutor João Morais, pelos esclarecimentos e ajuda prestados no início da realização deste trabalho.

À Professora Doutora Benilde Mendes, Professora Associada da FCT-UNL e Presidente do DCTB da FCT-UNL, pela forma que me acolheu no Mestrado de Energia e Bioenergia e por todo o apoio que deu a todos os alunos ao longo deste percurso.

Aos meus colegas de mestrado, pela amizade e companheirismo, em especial à minha colega Ana Raquel Fonseca.

Aos meus amigos e familiares, em especial à minha Tia Patrocínia e Prima Paula, por todo o apoio, incentivo e amizade.

A todos, que de uma forma ou de outra, colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A presente dissertação tem como principal finalidade demonstrar as vantagens da digestão anaeróbia bem como dos seus produtos resultantes, com particular ênfase na fração sólida.

A digestão anaeróbia é um processo realizado por microrganismos específicos que, na ausência de oxigênio (O_2) decompõem a estrutura de substratos orgânicos complexos, produzindo compostos simples. Esta é uma das alternativas mais promissoras para a eliminação de resíduos sólidos produzidos a partir de fontes municipais, industriais e agrícolas.

Este tratamento biológico apresenta um elevado potencial de produção de substâncias úteis, entre as quais se encontra uma fração gasosa, uma fração líquida, rica em nutrientes e uma fração sólida, rica em carbono (C). Cada uma das frações irá ter então utilização/valorização diferentes. A fração gasosa, denominada por biogás, pode ser valorizada energeticamente. A fração líquida, pode ser recirculada e voltar novamente ao digestor, ser aplicada como fertilizantes ou ainda ser encaminhada para uma ETAR. A fração sólida, poderá ter de sofrer um processo de compostagem para estabilização, e depois ser enviada para aterro, servir como fertilizante ou para produção de biocarvão, após sofrer pirólise.

O biocarvão se aplicado nos solos pode apresentar potenciais vantagens, incluindo o aumento da fertilidade do solo e também redução de emissões de gases de efeito estufa a partir desses mesmos solos. Para além da fixação intrínseca de carbono e das aplicações com vista ao melhoramento dos solos, estudos indicaram o potencial do biocarvão para utilização como um adsorvente de baixo custo. Esta função inclui a sequestração de diversos compostos químicos e o armazenamento de alguns poluentes ambientais mais comuns. O biocarvão mostrou também uma forte afinidade para a remoção de contaminantes metálicos, entre os quais alguns iões de metais pesados, a partir de água contaminada.

PALAVRA-CHAVE: Digestão anaeróbia; resíduos; digerido; biocarvão.

ABSTRACT

The present dissertation has as main purpose demonstrate the advantages of anaerobic digestion as well as their resulting products with particular emphasis on the solid fraction.

The anaerobic digestion is a process carried out by specific microorganisms, which act in the absence of oxygen (O_2), degrade the structure of complex organic substrates, producing simple compounds. This is one of the most promising options for the elimination of solid waste produced from sources municipal, industrial and rural.

This biological treatment presents a high potential for production of useful substances, among which is a gaseous fraction, a fraction liquid, rich in nutrients and a fraction solid, rich in carbon (C). Each of the fractions will then have its different use/valuation. The gaseous fraction, designated biogas, can be valued energy efficient. The liquid fraction can be recycled and back again to the digester, to be applied as fertilizer or be consigned to a wastewater treatment. The solid fraction may have been undergoing a composting process to stabilize, being sent then to landfill, or used as fertilizer, or for production of biochar after suffering pyrolysis.

The biochar if applied on soils can present potential advantages, including the increase of soil fertility and also reducing emission of greenhouse gases from these soils. In addition to the intrinsic fixing carbon and applications with a view to the improvement of the soil, studies have indicated the potential of biochar for use as an adsorbent of low cost. This function includes the sequestration of various chemical compounds and the storage of some environmental pollutants more common. The biochar also showed a strong affinity for removal of metal contaminants among which some ions of heavy metals from water contaminated.

KEYWORD: Anaerobic Digestion; waste; digested; biochar.

ÍNDICE DE MATÉRIAS

1. Introdução	1
2. Digestão anaeróbia	3
2.1. Vantagens e desvantagens da digestão anaeróbia	4
2.2. Microbiologia e bioquímica do processo de Digestão Anaeróbia	5
2.2.1. Hidrólise	7
2.2.2. Acidogénese	7
2.2.3. Acetogénese	8
2.2.4. Metanogénese	9
2.3. Digestores anaeróbios	10
2.3.1. Digestores anaeróbios descontínuos ou “batch” e contínuos	11
2.3.2. Número de fases dos digestores	17
2.4. Parâmetros operacionais	18
2.4.1. Carga orgânica	18
2.4.2. Teor de sólidos	19
2.4.3. Tempo de retenção hidráulico/sólidos	19
2.4.4. Mistura/agitação	21
2.5. Fatores que condicionam a digestão anaeróbia	21
2.5.1. Temperatura	21
2.5.2. pH	22
2.5.3. Nutrientes	23
2.5.4. Toxicidade	23
2.6. Tipo de biomassa e resíduos utilizados na digestão anaeróbia	26
2.6.1. Resíduos sólidos urbanos	26
2.6.2. Resíduos de óleos e gorduras animais	27
2.6.3. Culturas energéticas e resíduos agrícolas	27
2.6.4. Excrementos	28
2.6.5. Lamas de esgotos	28
2.6.6. Resíduos industriais	29
2.7. Pré-tratamentos dos substratos orgânicos	32
2.7.1. Pré-tratamento térmico	32
2.7.2. Pré-tratamento mecânico	33
2.7.2.1. Ultrassons	34

2.7.3. Pré-tratamento químico	34
2.7.3.1. Hidrólise ácida e alcalina (térmica)	34
2.7.3.2. Oxidação avançada	35
2.7.4. Pré-tratamento biológico e enzimático	35
2.8. Efeitos dos pré-tratamentos em alguns substratos utilizados na digestão anaeróbia	36
2.8.1. Efeitos dos pré-tratamentos nas culturas energéticas/ resíduos vegetais	37
2.8.2. Efeitos dos pré-tratamentos na fração orgânica de resíduos sólidos urbanos	38
2.8.3. Efeitos dos pré-tratamentos nos resíduos da indústria alimentar	39
2.8.4. Efeitos dos pré-tratamentos nos excrementos	39
2.8.5. Outros efeitos dos pré-tratamentos	40
2.9. Outputs do processo de digestão anaeróbia	41
2.9.1. Fração gasosa - Biogás	41
2.9.1.1. Utilização do biogás	44
2.9.1.2. Biogás em Portugal	46
2.9.2. Lama Digerida	47
2.9.2.1 Digerido para produção de fertilizantes	47
2.9.2.2. Lama digerida para produção de Biocarvão	50
2.9.2.2.1. Produção de biocarvão com resíduos de beterraba sacarina	52
2.9.2.2.2. Produção de biocarvão com bagaço de cana	55
2.9.2.2.4. Produção de biocarvão com co-digestão de resíduos alimentares, casca de palma e eucalipto	60
2.9.2.2.5. Produção de biocarvão a partir de resíduos animais e beterraba sacarina	63
2.9.2.2.6. Produção de biocarvão a partir de casca de laranja, madeira residual e lamas de tratamento de esgotos embebidos em excrementos digeridos anaerobiamente	66
2.9.2.3. Digerido de palha de trigo para a produção de “hydrochar”	71
3. Conclusão	79
4. Referências Bibliográficas	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema do processo de Digestão anaeróbia.....	6
Figura 2.2 - Esquema representativo da etapa de Hidrólise	7
Figura 2.3 - Esquema representativo da etapa de Acidogénese.....	8
Figura 2.4 - Esquema representativo da etapa de Acetogénese.....	9
Figura 2.5 - Esquema representativo da etapa de Metanogénese.....	10
Figura 2.6 - Sistema descontínuo (batch).....	11
Figura 2.7 - Tipos de digestores anaeróbios descontínuos.....	12
Figura 2.8 - Sistema contínuo	13
Figura 2.9 - Modelos de um digestor de mistura completa (CSTR).....	13
Figura 2.10 - Modelo de um digestor de leito de lamas de fluxo ascendente (UASB).....	14
Figura 2.11 - Modelo de um digestor de contacto.....	15
Figura 2.12 - Modelo de um digestor de fluxo pistão.....	15
Figura 2.13 - Modelos de digestores de biomassa fixa	16
Figura 2.14 - Modelos de digestores anaeróbios em Série.....	18
Figura 2.15 - Sistema de Digestão anaeróbia por tipo de indústria.....	31
Figura 2.16 - Processo de Digestão anaeróbia	41
Figura 2.17 - Utilização de biogás	45
Figura 2.18 - Produção de eletricidade a partir de biogás e capacidade instalada acumulada....	46
Figura 2.19 - Produtos obtidos por pirólise lenta a partir de beterraba sacarina digerida e não digerida.....	53
Figura 2.20 - Comparação da remoção de fósforo com diferentes adsorventes.....	55
Figura 2.21 - Esquemática do conjunto experimental para a digestão anaeróbia.....	57
Figura 2.22 - Evolução da produção de metano durante a digestão anaeróbia de bagaço de cana.....	57
Figura 2.23 - Produção de biocarvão e combustível a partir de bagaço de cana digerido e não digerido via pirólise.....	58
Figura 2.24 - Efeitos da dose de biocarvão na remoção de AM.....	61
Figura 2.25 - Efeitos da temperatura na eficiência da remoção de AM.....	62
Figura 2.26 - Efeito do pH na eficiência de remoção de AM	63
Figura 2.27 - Remoção de metais pesados a partir de uma solução aquosa pelos biocarvões em estudo	65
Figura 2.28- Comportamento de libertação.....	69

Figura 2.29 - Comportamento de retenção de água dos diferentes biocarvões embebidos com estrume anaerobiamente digerido.....	70
Figura 2.30 - Rendimentos do carvão a diferentes temperaturas de reação	74
Figura 2.31 - Fração de massa de carbono, azoto e fósforo no "hydrochar"	75
Figura 2.32 - Balanço de Carbono a diferentes condições de reações	75
Figura 2.33 - Balanço de azoto a diferentes condições de reações.....	76
Figura 2.34 - Balanço de fósforo a diferentes condições de reações.....	76
Figura 2.35 - Balanço de energia do combinado de Digestão Anaeróbia e Carbonização Hidrotérmica	78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Gammas de temperaturas da Digestão Anaeróbia	21
Tabela 2.2 – Materiais inorgânicos tóxicos e inibitórios na Digestão Anaeróbia	24
Tabela 2.3 – Materiais orgânicos e inibitórios na Digestão Anaeróbia.....	25
Tabela 2.4 – Composição de diferentes resíduos de fruta e vegetais	30
Tabela 2.5 – Composição e parâmetros a partir de diferentes fontes de gás.....	43
Tabela 2.6 – Tipos de resíduos e sua aplicação.....	51
Tabela 2.7 - Análise elementar de beterraba em bruto e beterraba digerida, e seus biocarvões associados.....	53
Tabela 2.8 – Sumário físico-químico das propriedades do biocarvão.....	54
Tabela 2.9 – Sumário das propriedades físico-químicas do biocarvão	59
Tabela 2.10 – Composição elementar e parâmetros físicos dos biocarvões.....	61
Tabela 2.11 – Composição elementar (% de massa) do biocarvão	64
Tabela 2.12 – Propriedades básicas físico-químicas do biocarvão	64
Tabela 2.13 – Propriedades químicas selecionados dos resíduos digeridos anaerobiamente	66
Tabela 2.14 – Propriedades químicas da casca de laranja, madeira residual e lamas de esgotos	67
Tabela 2.15 – Concentrações de metais pesados e principais composições químicas nas matérias-primas utilizadas.....	67
Tabela 2.16 – Propriedades químicas nos diferentes biocarvões embebidos no estrume anaerobiamente digerido	68
Tabela 2.17 – Características do solo e produção de alface nos diferentes tratamentos	70
Tabela 2.18 – Composição da biomassa expressa como fração de massa	72
Tabela 2.19 - Os fluxos de massa de dois reatores de biogás durante o estado de equilíbrio ao longo de um período de 68 dias e composição do digestores expressa como fração de massa...	73
Tabela 2.20 – Concentrações de pH e de ácido acético	77

LISTA DE ABREVIATURAS

AM – Azul metileno

BC-E – Biocarvão de eucalipto

BC-P – Biocarvão de casca de palma

BC-R – Biocarvão de resíduos de digestão anaeróbia

BRAD – Biocarvão de resíduos animais

BRBD – Biocarvão de beterraba sacarina

CC – Carvão comercial

CH₄ – Metano

CO – Monóxido de carbono

CO₂ – Dióxido de carbono

COV - Composto orgânicos voláteis

CQO – Carência química de oxigênio

EC – Condutividade elétrica

FORSU – Fração orgânica de resíduos sólidos urbanos

H₂S – Ácido sulfídrico

N₂ – Azoto

O₂ – Oxigênio

OP – Casca de laranja

RB – Resíduos de beterraba

RBAD – Resíduos de beterraba anaerobiamente digeridos

RSU – Resíduos sólidos urbanos

RW – Madeira residual

SRF – Fertilizantes de liberação lenta

UASS – Anaeróbio de fluxo ascendente de estado sólido

WS – Lama de tratamento de esgotos

1. Introdução

A mudança climática é, sem dúvida, a questão ambiental mais iminente que o mundo enfrenta hoje. O aumento da temperatura global tem alguns efeitos importantes sobre os ecossistemas, fauna, cadeias alimentares e da vida, eventualmente humana. Há um consenso geral de que o aquecimento global é devido à grande escala de emissões antrópicas de gases de efeito estufa que são causadas, principalmente, pela geração de calor e energia. Na verdade, uma grande parcela da procura de energia global é satisfeita por meio do uso de combustíveis fósseis. De acordo com a Agência Internacional de Energia, os combustíveis fósseis são responsáveis por até 81% da oferta de energia primária do mundo em 2007 (IEA, 2010), considerando que as fontes renováveis de energia contribuíram apenas em 13%. Embora muita atenção esteja a ser direcionada para o desenvolvimento técnico, económico e implementação de fontes de energia renováveis, os combustíveis fósseis continuarão a ser a principal fonte de energia no mundo, para o período de 2007 a 2030 (estimada em 77%). Esta pequena diminuição do peso total será em grande parte compensada pelo esperado aumento anual de 2,5% na procura de energia até 2030. A maior parte do aumento será correspondente a um maior consumo de carvão, seguido de gás e de petróleo (IEA, 2009).

Os recursos renováveis irão desempenhar um papel crucial na atual política de mitigação de CO₂. Neste sentido, a energia a partir de biomassa e resíduos é vista como uma das futuras fontes de energia renováveis mais determinantes, especialmente desde que a geração de energia contínua a partir destas fontes pode ser garantida. Ao contrário de outros tipos, tais como a energia solar e a energia eólica, que muitas vezes depende do estado climático. Os resíduos como lamas de esgoto, excrementos, resíduos de culturas agrícolas, resíduos de frutas e legumes e resíduos sólidos urbanos são de especial interesse uma vez que estas fontes não competem com as culturas alimentares no uso de terras agrícolas.

As várias tecnologias que estão disponíveis para a geração de energia a partir de biomassa e resíduos são diversas, sendo a digestão anaeróbia líquida uma das possibilidades. A digestão anaeróbia é não só viável em instalações industriais de grande escala, mas também pode ser aplicada em pequena escala. Esta característica prevê oportunidades de digestão anaeróbia nos países em desenvolvimento e áreas rurais, onde a oferta de energia é limitada, ou mesmo não está disponível para todos. Esta tecnologia permite ainda dar uma resposta bastante adequada aos problemas de escoamento, tratamento e valorização de efluentes e resíduos orgânicos, que se colocam de forma dramática nos dias de hoje.

Dos vários produtos obtidos na digestão anaeróbia neste trabalho será dada uma especial relevância as lamas digeridas resultantes da mesma.

2. Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo realizado por determinados microrganismos, que atuam na ausência de oxigénio (O_2) e que degradam a estrutura de substratos orgânicos complexos, produzindo compostos simples como o metano (CH_4) e o dióxido de carbono (CO_2). Neste processo os microrganismos asseguram ainda a produção de energia necessária ao seu próprio crescimento e reprodução. Dado ocorrer em ambiente aquoso, as fontes de biomassa com elevados níveis de água podem ser processadas sem qualquer pré-tratamento (Ward *et al.*, 2008). Este não é o caso para a maioria das outras tecnologias de conversão. A combustão, por exemplo, apenas oferece um balanço energético positivo, se o teor de líquido da biomassa ou desperdícios for inferior a 60% sendo mesmo assim a maior parte da energia armazenada na biomassa utilizada para a evaporação da água.

Esta tecnologia pode ser dividida em dois tipos: a digestão anaeróbia de estado sólido e a digestão anaeróbia líquida (convencional). A digestão anaeróbia de estado sólido, ocorre em presença de concentrações de sólidos superiores a 15%. Deste modo o efluente evidencia uma consistência pastosa que obriga, muitas das vezes, à implementação de sistemas mecânicos para permitir a movimentação de massas, resultando, portanto digestores e sistemas diferentes do que são utilizados para os efluentes líquidos (Ferreira, 2010). À medida que se aumenta o teor de sólidos, verifica-se que, há uma redução da biodegradação da matéria orgânica. Nesta situação, para se obter uma quantidade significativa de biogás é necessário um tempo de retenção mais elevado, aumentando o risco da concentração de ácidos orgânicos voláteis, podendo originar a inibição do processo (Ferreira, 2010). A aplicação deste tipo de digestão anaeróbia é recente apresentando no entanto um enorme desenvolvimento ao nível de investigação. A digestão anaeróbia líquida trata matérias-primas com concentrações de sólidos entre os 0,5% e os 15%. Os digestores utilizados para este processo tiveram um grande desenvolvimento a partir de 1960 para tratamento de resíduos industriais, emergindo como alternativa prática e económica aos processos aeróbios de tratamento (Hickey *et al.*, 1991 in Ferreira, 2010). Este processo já é também utilizado para tratamento de outro tipo de resíduos.

Este tratamento biológico apresenta um elevado potencial de produção de substâncias úteis, entre as quais se encontra uma fração gasosa, uma fração líquida e uma fração sólida. A valorização da fração gasosa, designada por biogás (composto por cerca de 60 a 70% de CH_4 ; 30 a 35% de dióxido de carbono (CO_2); vestígios de outros gases, tais como oxigénio (O_2), azoto (N_2), ácido sulfídrico (H_2S), amoníaco (NH_3), monóxido de carbono (CO) e compostos orgânicos voláteis (COV) é eficiente e ambientalmente favorável devido à baixa emissão de poluentes perigosos. Na maioria dos casos, o biogás é valorizado energeticamente em instalações de cogeração para a produção simultânea de eletricidade e calor. Estas instalações oferecem em média uma eficiência elétrica de 33% e um rendimento térmico de 45%. Como indicado em vários

estudos (Smet *et al.*, 1999), as emissões finais de compostos orgânicos voláteis, são muito limitados, uma vez de 99% dos compostos voláteis são completamente oxidados durante a combustão. Esta é uma vantagem relativamente as incineradoras, que emitem substâncias perigosas como dioxinas requerendo uma extensa purificação de gases de combustão. Em alternativa, o biogás produzido pode ser melhorado ao nível do gás natural e injetado na rede de gás natural (Appels *et al.*, 2008). A fração líquida, poderá ter diferentes destinos: ser recirculada para o digestor, para ser misturado com novos resíduos, ser aplicado no solo como fertilizante, ser encaminhado para uma ETAR ou ainda utilizando os ácidos orgânicos produzidos como ponto de partida para outras aplicações biotecnológicas. A fração sólida poderá sofrer um processo de compostagem para maturação e estabilização do produto, sendo enviada em seguida para aterro ou servir como fertilizante. Uma aplicação mais recente é a transformação da lama resultante da digestão em biocarvão, o qual pode ser empregue no solo como fertilizante ou como adsorvente para a purificação de águas residuais ou gases de combustão (Inyang *et al.*, 2010). O biocarvão poderá não só reduzir os custos de gestão de resíduos, mas também tornar a produção de bioenergia mais sustentável.

2.1. Vantagens e desvantagens da digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia oferece diversas vantagens quando comparada com outros métodos que podem realizar estabilização de lamas, tais como (Turovskiy, *et al.*, 2006):

- O gás metano produzido é uma fonte de energia utilizável. Na maioria dos casos, a energia produzida excede a energia necessária para manter a temperatura durante a digestão de lamas. O excesso de metano pode ser usado para o aquecimento de edifícios;
- Redução na massa total de lamas através da conversão de matéria orgânica essencialmente em metano, dióxido de carbono e água;
- Os sólidos digeridos são geralmente livres de odores desagradáveis. No entanto, muitas das vezes pode ser necessário um tratamento adicional para melhorar a questão dos odores;
- A lama digerida contém nutrientes, como azoto, fósforo e matéria orgânica, que pode melhorar a fertilidade e a textura do solo.
- Uma alta taxa de destruição de agentes patogénicos pode ser conseguida, especialmente, com o processo de digestão termófila.

Tal como existem vantagens, também existem desvantagens, das quais se destacam (Turovskiy, *et al.*, 2006):

- Alto custo de capital sendo necessários grandes tanques de digestão fechados, enquadrados com sistemas para alimentação, aquecimento e mistura das lamas;
- Elevados tempos de retenção hidráulica o que faz com que o processo seja lento, limitando a velocidade com a qual o sistema pode ajustar as alterações na quantidade de carga de resíduos, temperatura e outras condições ambientais.
- Microrganismos envolvidos na digestão anaeróbica são sensíveis a pequenas alterações do ambiente. Portanto, o processo é suscetível a perturbações.
- A lama digerida resultante pode necessitar de tratamento adicional para poder ser utilizada como fertilizante.

2.2. Microbiologia e bioquímica do processo de Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia, um dos processos de conversão bioquímica de biomassa, é um processo robusto e amplamente utilizado. Os primeiros digestores em escala industrial remontam à primeira metade do século XX. Nos últimos anos, a aplicação de digestão anaeróbia para o tratamento de resíduos orgânicos aumentou grandemente e a quantidade de substrato a partir de resíduos digeridos por esta via tem aumentado gradualmente. (Buffiere P. *et al.*, 2008 in Appels L. *et al.*, 2011). A sua atratividade é devido às várias propriedades benéficas do processo.

Para que o processo de digestão anaeróbia seja estável, a atividade dos microrganismos deve ocorrer de forma combinada, entre diferentes populações de bactérias anaeróbias obrigatórias e facultativas. Mccarty (1964) considerou inicialmente que este processo apenas se dividia em duas etapas, acidogénese e metanogénese. Este processo tem demonstrado ser cada vez mais complexo e atualmente é possível distinguir pelo menos sete etapas (Figura 2.1) (Alves, 1998).

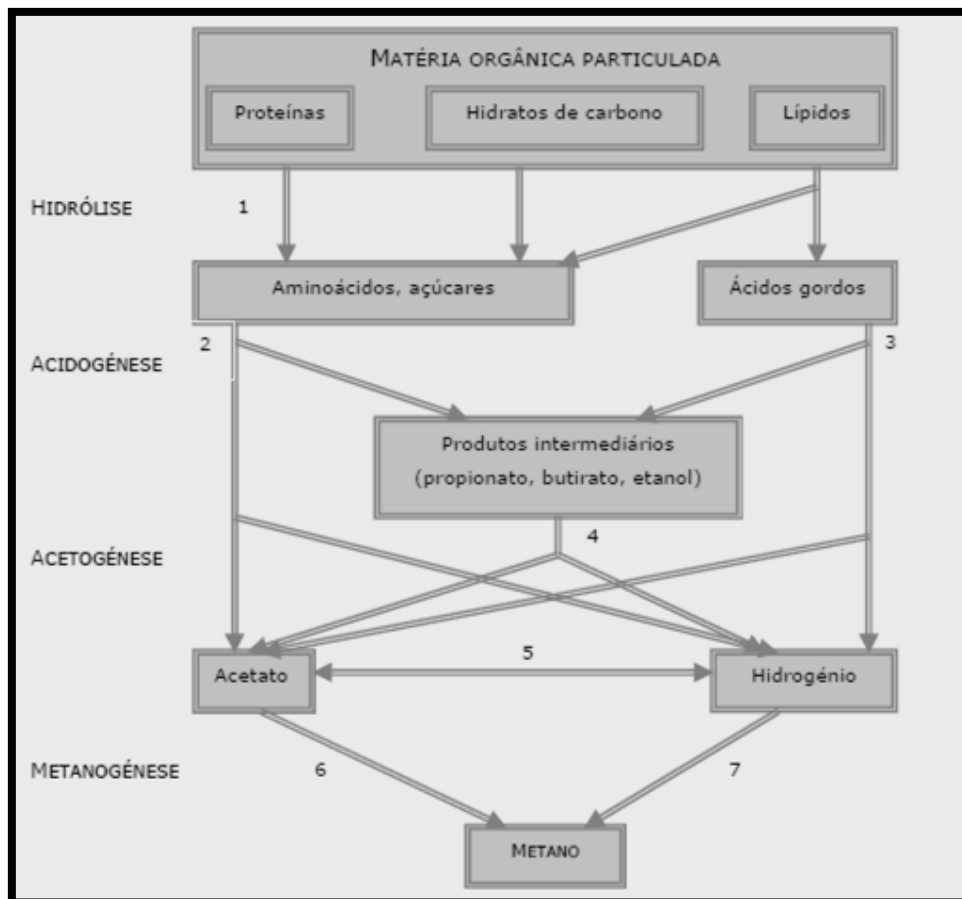


Figura 2.1 - Esquema do processo de Digestão Anaeróbia (Adaptado de Gujer e Zehnder, 1983; Citado por Alves, 1998)

1. Hidrólise de biopolímeros incluindo proteínas, hidratos de carbono e lípidos que são convertidos nos seus monómeros, respetivamente em aminoácidos, açúcares e ácidos gordos de cadeia longa;
2. Fermentação de aminoácidos e açúcares;
3. Oxidação anaeróbia dos ácidos gordos de cadeia longa;
4. Oxidação anaeróbia dos produtos intermediários (ácidos voláteis, com exceção do acetato) a acetato e hidrogénio;
5. Homoacetogénese;
6. Conversão do acetato a metano pelas bactérias metanogénicas;
7. Conversão do hidrogénio a metano pelas bactérias metanogénicas hidrogenotróficas.

As sete etapas referidas anteriormente podem ser agrupadas em quatro sequências de degradação principais do processo de digestão anaeróbia, referidas na figura anterior (Figura 2.1) (hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese), etapas estas descritas em seguida.

2.2.1. Hidrólise

O primeiro passo da degradação anaeróbia consiste na hidrólise (Figura 2.2) de compostos orgânicos complexos, tais como hidratos de carbono, proteínas e lípidos, que são transformados em compostos solúveis mais simples. Nesta etapa as proteínas são convertidas em aminoácidos; os polissacáridos em monossacáridos; os lípidos em ácidos gordos e os ácidos nucleicos em purinas e pirimidinas. Todo este processo é realizado por bactérias hidrolíticas (Lapa, 2012).

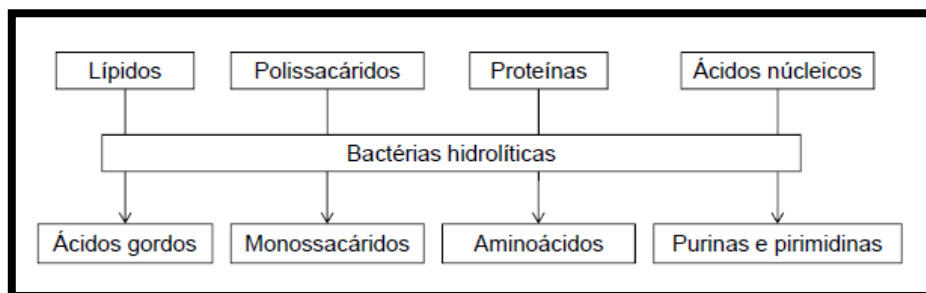


Figura 2.2 - Esquema representativo da etapa de Hidrólise (Lapa, 2012)

Nesta etapa, a conversão de compostos insolúveis, tais como lenhina e o material celulósico, constitui um dos passos limitantes do processo de digestão anaeróbia (Hobson, 1983, in Grobicki, 1997). A hidrólise destes compostos influencia o nível de carbono disponível para a produção de biogás, assim como o tamanho das partículas, proporção de nutrientes. Para os substratos que se apresentam na forma particulada, pode verificar-se a inibição do processo pela acumulação excessiva de ácidos orgânicos voláteis, dado que a elevada dimensão das partículas reduz a sua superfície de contacto com os microrganismos (Ferreira, 2010).

Para aumentar o rendimento da produção de biogás, submetem-se geralmente os efluentes ricos em compostos insolúveis a um pré-tratamento (Bhattacharyya *et al.*, 2008).

2.2.2. Acidogénese

Os compostos originados durante a hidrólise são posteriormente degradados, por microrganismos acidogénicos, em ácidos orgânicos voláteis e álcoois (Figura 2.3) (Lapa, 2012). A população acidogénica representa cerca de 90% da população bacteriana total presente nos digestores anaeróbios e é constituída maioritariamente por bactérias fermentativas anaeróbias obrigatórias, sendo algumas anaeróbias facultativas, onde podem ser identificadas as *Pseudomonas* e as *Streptococcus*, por exemplo (Toerien, 1967 in Ferreira, 2010). O número e a diversidade de espécies bacterianas acidogénicas envolvidas no processo de digestão anaeróbia

dependem muito da composição do substrato (Mah e Sussman, 1968; Zeikus, 1980; Britz *et al.*, 1994 in Alves, 1998). Os produtos resultantes desta etapa são fundamentais para o desempenho de todo o processo, pois podem afetar a eficiência e a estabilidade da metanogénese.

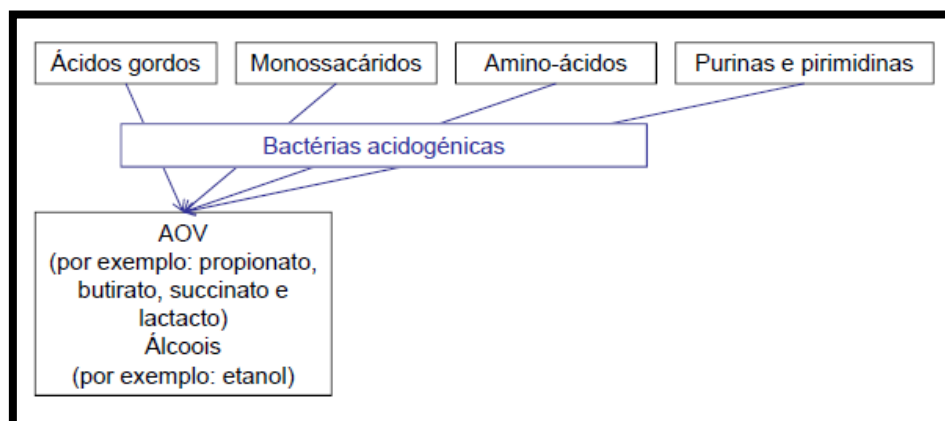


Figura 2.3 - Esquema representativo da etapa de Acidogénese (Lapa, 2012)

2.2.3. Acetogénese

Nesta fase há a conversão dos ácidos orgânicos voláteis, dos ácidos gordos, monossacáridos, aminoácidos e purinas/ pirimidinas em hidrogénio, acetato, formato, dióxido de carbono e também metanol e metilaminas (Figura 2.4). Este processo pode ser inibido por excesso de hidrogénio produzido, caso este não seja removido pelas bactérias metanogénicas envolvidas na etapa 4 da digestão anaeróbia.

Estão envolvidas nesta fase dois tipos de bactérias: bactérias homoacetogénicas e bactérias sintróficas (bactérias produtoras obrigatórias de hidrogénio molecular, H_2). As bactérias homoacetogénicas produzem hidrogénio, dióxido de carbono, acetato, formato e metanol a partir de compostos multicarbonados, como por exemplo, ácidos gordos, monossacáridos, aminoácidos, purinas/ pirimidinas, ácidos orgânicos voláteis e álcoois. Tipicamente as bactérias homoacetogénicas presentes na digestão anaeróbia são o *Acetobacterium woodii* e *Clostridium acticum*. As bactérias sintróficas produzem apenas hidrogénio, a partir destes mesmos composto multicarbonados (Lapa, 2012). Estas bactérias são termodinamicamente desfavoráveis em condições normais, verificando-se que só se tornam exergónicas se a concentração de hidrogénio for da ordem de 10^{-4} atm ou inferior (Edeline, 1993 in Ferreira, 2010). Uma das espécies, de bactéria sintrófica que poderá ser utilizada é a *Syntrophobacter wolini*.

Para pressões muito baixas de hidrogénio verifica-se a transformação do propionato em acetato, o que pode originar a acumulação do propionato no digestor, podendo ocorrer, por isso, inibições do processo (Reis, 1987 in Ferreira, 2010).

A remoção do hidrogénio do meio é da responsabilidade das bactérias metanogénicas e das bactérias redutoras de sulfato (4º passo da digestão anaeróbia), caso exista sulfato nos resíduos submetidos à digestão. (Lapa, 2012)

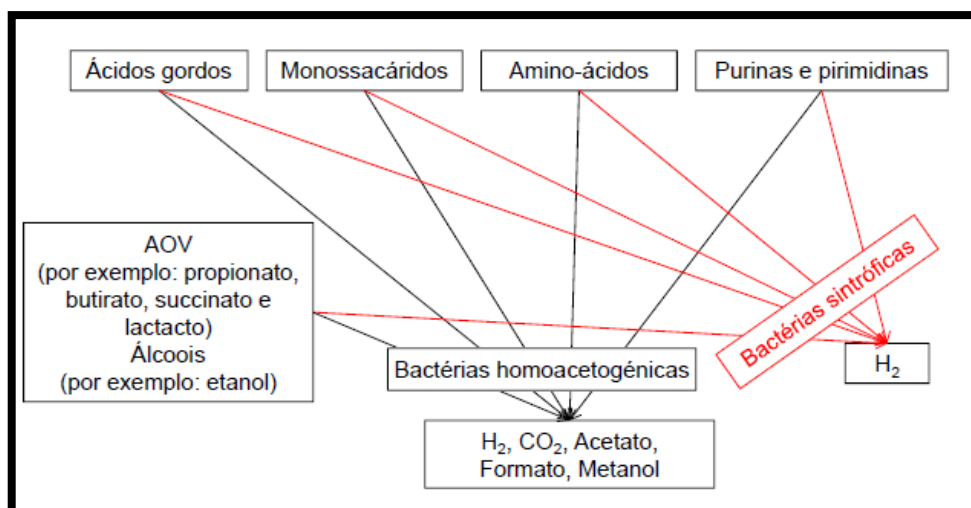


Figura 2.4 - Esquema representativo da etapa de Acetogénese (Lapa, 2012)

2.2.4. Metanogénese

Nesta última etapa do processo de digestão anaeróbia o metano e o dióxido de carbono são formados a partir da redução de hidrogénio/dióxido de carbono e da descarboxilação do ácido acético (Figura 2.5) (O' Flaherty *et al.*, 2006). De acordo com Solera (2008) aproximadamente 70% do metano provem do acetato.

As bactérias metanogénicas pertencem ao domínio Archea sendo este o grupo trófico especializado envolvido neste ultimo passo de metabolização dos produtos finais das reações anteriores em metano (Pereira, 2003). Estas bactérias podem subdividir-se em dois grupos tróficos distintos, dadas as suas características morfológicas e de utilização de substrato, designadamente em bactérias hidrogenofílicas e acetoclásticas. As bactérias hidrogenofílicas, através do seu processo metabólico são responsáveis, pela formação de biogás, basicamente utilizando hidrogénio e dióxido de carbono. Entre as bactérias hidrogenofílicas, pode-se dar como exemplo a *Methanospirillum* (Zehnder *et al.*, 1977 in Ferreira, 2010) As bactérias metanogénicas acetoclásticas são consideradas a espécie mais importante que intervém nesta etapa (O' Flaherty *et al.*, 2006). Uma das funções fundamentais destas bactérias na sua atividade metabólica, além

da produção de metano, é a de controlo do valor de pH da fase de acidogénese (fermentação), através da utilização de ácido acético e a formação de dióxido de carbono que, uma vez dissolvido, forma uma solução tampão de bicarbonato, fazendo com que o valor de pH seja próximo da neutralidade (Ferreira, 2010). Nas bactérias acetoclásticas podem encontrar-se em termos morfológicos, duas espécies de bactérias, nomeadamente as sarcinas (*Methanosarcina*) e as filamentosas (*Methanothrix*). As primeiras apresentam, relativamente às segundas, velocidades de crescimentos aceitáveis, com tempo de duplicação mínimos de 24 horas em regime de temperaturas mesófilas e baixas de afinidade para o acetato (Zehnder *et al.*, 1982 in Ferreira, 2010). Deste modo, onde as concentrações de acetato sejam limitadas predominam as espécies de sarcina e quando as concentrações de acetato são elevadas, existe predominância das espécies filamentosas.

A metanogénese é essencial para que a acetogénese não seja inibida: a remoção do hidrogénio é essencial para que as bactérias sintróficas permaneçam em atividade (Lapa, 2012).

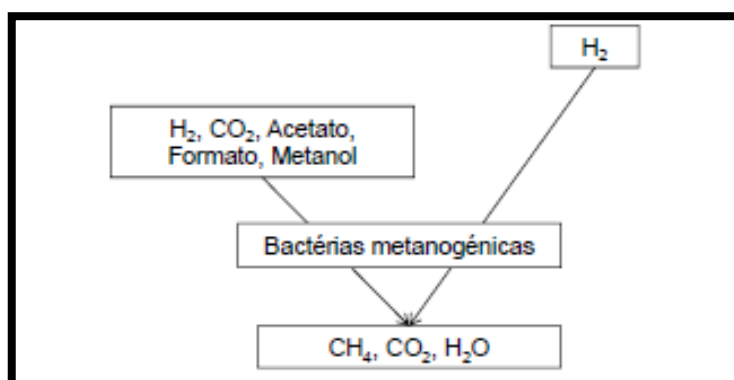


Figura 2.5 - Esquema representativo da etapa de Metanogénese (Lapa, 2012)

2.3. Digestores anaeróbios

Um digestor anaeróbio é o equipamento utilizado para o processamento da matéria orgânica. Este equipamento funciona como um digestor químico em que as reações químicas têm origem biológica, feitas através de bactérias que digerem a matéria orgânica em condições anaeróbias. Um dos objetivos principais deste equipamento é produzir o máximo de volume possível de biogás. No entanto também se conseguem produzir outros produtos com qualidade através das lamas resultantes, como os fertilizantes ou o biocarvão. Em situação de normal

funcionamento, o digestor anaeróbio pode proporcionar uma redução de 60 a 80% da matéria orgânica (Adene, 2003).

Ao construir um digestor, deve-se ter em consideração os aspectos práticos de construção. A título de exemplo, os digestores subterrâneos construídos a partir de blocos de betão e de forma quadrada ou retangular podem ser de fácil construção, no entanto, a mistura será de qualidade inferior, o fluxo será limitante nos cantos, levando assim a uma acumulação de material refratário, que irá reduzir o volume de digestor eficaz ao longo do tempo e também aumentar a manutenção e tempo de inatividade (Ward *et al.*, 2008).

2.3.1. Digestores anaeróbios descontínuos ou “batch” e contínuos

Existem dois tipos básicos de digestores que podem ser utilizados para processos de digestão anaeróbia, descontínuo (Figura 2.6) ou “batch” e contínuo.

No processo em descontínuo ou “batch”, a matéria orgânica (afluente) é introduzida na totalidade dentro do digestor, ficando retida durante um determinado período de tempo até ao final da degradação. Neste processo, as diferentes fases de degradação ocorrem sequencialmente e a produção de biogás é processada de forma descontínua (Energia, 2005). Os sistemas em “batch”, não correspondem a uma parte substancial do mercado. No entanto, a simplicidade, facilidade de operação e baixos custos de investimento, tornam estes sistemas atrativos para os países em desenvolvimento e por exemplo pequenas empresas de agropecuária.

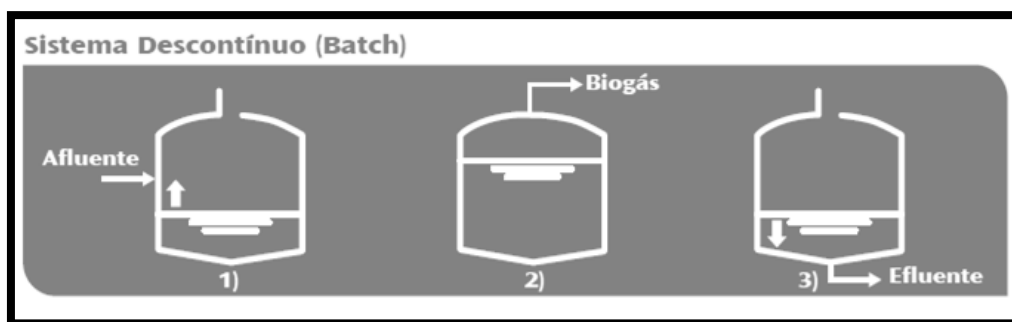


Figura 2.6 - Sistema descontínuo (batch) (Energia, 2005)

Existem três tipos de digestores em descontínuo (Figura 2.7):

- **Uma fase** – Com este tipo de digestor ocorre recirculação de digerido do fundo do digestor para o cimo do mesmo digestor, havendo assim um sistema de agitação parcial (Monnet, 2003);

- **Múltiplas fases** – São constituídos por dois ou mais digestores anaeróbios. O digerido do primeiro digestor é recirculado para o ultimo onde ocorre a metanogénese. O digerido deste ultimo digestor, que possui um elevado poder tampão derivado do pH elevado, é recirculado sequencialmente para os digestores anteriores, havendo assim a estabilização do pH nestes (Monnet, 2003);
- **Híbrido com UASB (upflow anaerobic sludge blanket)** – Resulta da combinação de um digestor batch simples com um digestor UASB (upflow anaerobic sludge blanket). O digestor batch, onde ocorre a maior parte da etapa da metanogénese, é alimentado por lamas resultantes do fluxo ascendente do digestor UASB (upflow anaerobic sludge blanket), permitindo, deste modo, o tratamento dos resíduos com elevado teor de ácidos orgânicos voláteis (Vandevivere *et al.*, 2001).

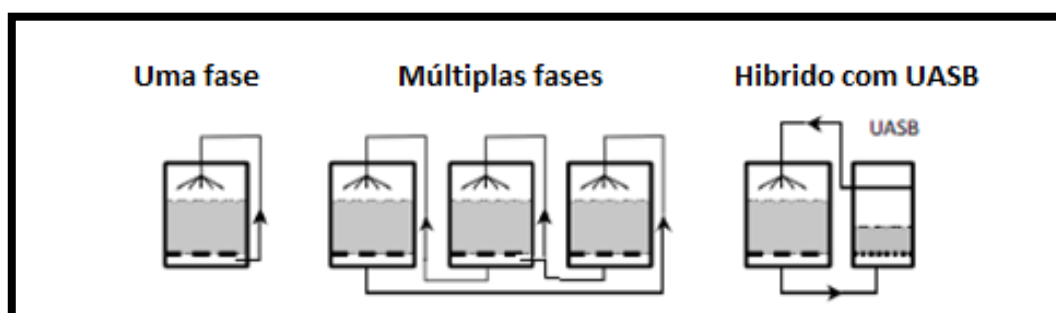


Figura 2.7 - Tipos de digestores anaeróbios descontínuos (adaptado de Vandevivere *et al.*, 2001)

Os processos descontínuos apresentam normalmente produções de biogás inferiores aos processos contínuos, isso deve-se à dificuldade na fase de arranque e ao aparecimento de canais preferenciais na massa de resíduos, devido à reduzida mistura, levando assim a uma desvantagem significativa para estes processos.

No sistema em contínuo (Figura 2.8), tal como o nome indica, a matéria orgânica está continuamente a ser adicionada ao digestor com consequente saída contínua de matéria tratada, permitindo que o volume se mantenha constante ao longo do tempo. Nesse sentido todas as fases da digestão anaeróbia ocorrem em simultâneo produzindo biogás de forma contínua (Energia, 2005).

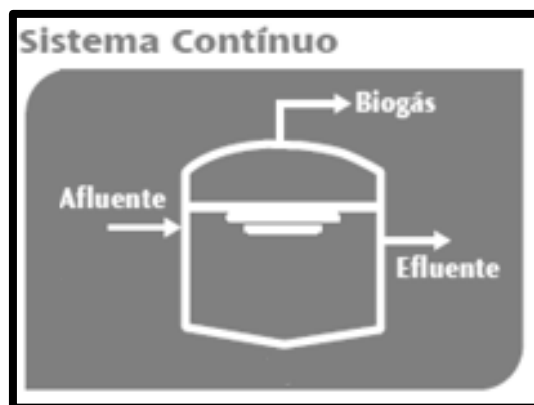


Figura 2.8 - Sistema contínuo (Energia, 2005)

Os sistemas em contínuo podem dividir-se em dois grupos diferentes, de acordo como é mantida a biomassa no seu interior, podendo ser digestores de biomassa suspensa ou digestores de biomassa fixa.

Os digestores de biomassa suspensa podem ser dotados de agitação e de aquecimento. Este tipo de digestor é adequada para resíduos semi-sólidos. De seguida são apresentados quatro modelos principais deste tipo de digestores (Energia, 2005).

- **Digestor de mistura completa (CSTR - continuously stirred tank reactor)** – uma vez que este tipo de digestor é dotado de agitação, a matéria orgânica é constantemente agitada no interior do mesmo, sendo o contacto entre os microorganismos e a matéria mais eficiente. Nos digestores de mistura completa (Figura 2.9) o tempo de retenção de sólidos é igual ao tempo de retenção hidráulico (Vandevivere *et al.*, 2001). Estes digestores têm um tempo de retenção muito longo, podendo variar de semanas a meses (Bisschops *et al.*, 2009). Ainda assim, trata-se do modelo de digestor mais utilizado, devido à contínua saída de efluente do mesmo. É adequado para o tratamento de resíduos concentrados, com elevado teor de sólidos e de material grosseiro, facilitando a manutenção da biomassa estável no interior do digestor.

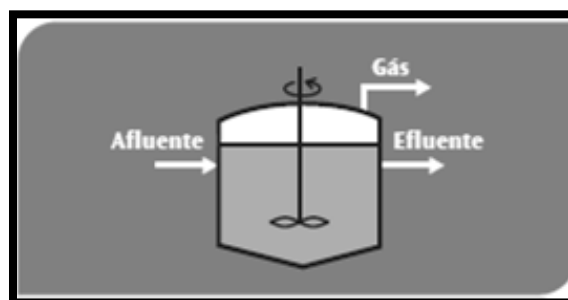


Figura 2.9 - Modelo de um digestor de mistura completa (CSTR). (Energia, 2005)

- **Digestor de leito de lamas de fluxo ascendentes (UASB – upflow anaerobic sludge blanket)** – na utilização deste tipo de digestores a biomassa tem uma tendência para formar agregados densos de tamanho variável, que pode variar entre os 0.8 e 8 mm de diâmetro, que não estão fixos a qualquer tipo de suporte. Os flocos mais leves e com menor concentração de biomassa situam-se na zona superior, enquanto que os grânulos de maior dimensão e velocidade de sedimentação formam um manto de lamas na zona inferior do digestor (Alves, 1998). Devido à sua densidade apresentam facilidade de sedimentação e proporcionam uma grande área ativa para contacto com o substrato, aumentando o rendimento do processo. Este modelo de digestor (Figura 2.10) tem capacidade para tratar elevadas cargas orgânicas de natureza solúvel, (Energia, 2005) com tempo de retenção hidráulica curto, de algumas horas, dependendo das condições operacionais e do substrato. Nestes digestores, o tempo de retenção de sólidos é superior ao tempo de retenção hidráulico.

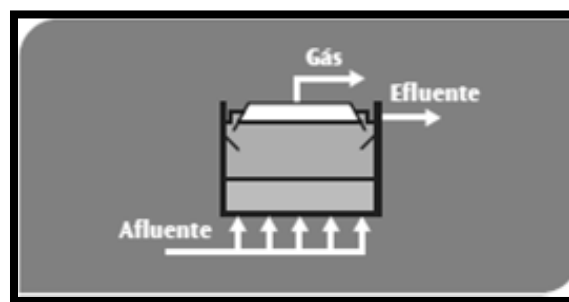


Figura 2.10 - Modelo de um digestor de leito de lamas de fluxo ascendentes (UASB). (Energia, 2005)

- **Digestor de contacto** – O digestor de contacto apresenta um sistema de agitação homogéneo. Este tipo de digestor (Figura 2.11) possui um sistema adicional que permite separar a fase líquida da lama digerida e fazer a recirculação desta última. Esta separação por sedimentação, flotação ou centrifugação, possibilita controlar a perda de biomassa do digestor anaeróbio dado que o efluente recirculado irá atuar como inóculo (Energia, 2005). Nestes digestores, o tempo de retenção de sólidos é superior ao tempo de retenção hidráulico.

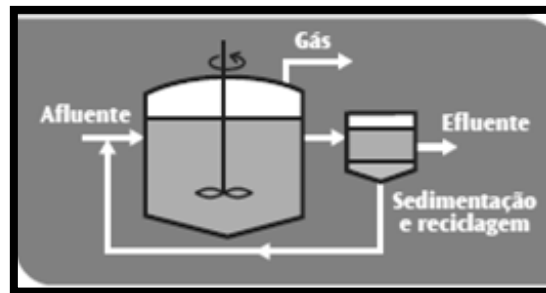


Figura 2.11 - Modelo de um digestor de contacto. (Energia, 2005)

- Digestor de fluxo pistão (Plug-flow)** - O modelo fluxo-pistão caracteriza-se pela entrada do resíduo no digestor por um dos lados provocando a deslocação de todo o conteúdo do digestor, culminando com uma saída do lado oposto da mesma quantidade de resíduo tratado (Figura 2.12). O fluxo no interior do digestor move-se idealmente como um pistão, ou seja, a carga é empurrada ao longo do digestor sem se misturar com a restante massa em digestão. Como resultado do funcionamento do digestor, o mesmo possui material em diferentes fases do processo de digestão no seu interior. O biogás formado é retirado pela parte superior do digestor. (Energia, 2005). Este tipo de digestor, nem sempre possui um agitador, no entanto quando o contém é apenas na direção horizontal. O digestor fluxo pistão é especialmente indicado para substratos que possuam uma elevada concentração em sólidos (Bisschops *et al.*, 2009). Este modelo devido ao reduzido número de componentes, tem uma manutenção mais fácil e menos dispendiosa comparada com outros modelos. O Tempo de retenção hidráulico neste tipo de digestores é superior a 15 dias.

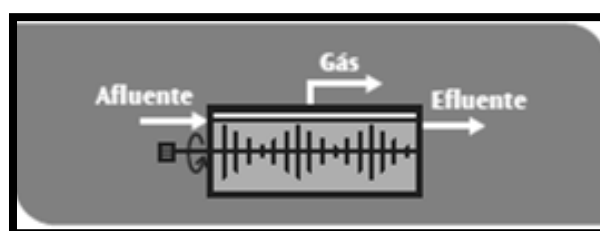


Figura 2.12 - Modelo de um digestor de fluxo em pistão (Plug-flow). (Energia, 2005)

Os digestores de biomassa fixa (Figura 2.13) são particularmente indicados para o tratamento de resíduos de maior solubilidade. Este tipo de digestores usa um meio de suporte para que as bactérias se fixem, aumentando assim o tempo de retenção da biomassa. Por ser um processo com retenção de biomassa, permite aplicar cargas orgânicas bastante superiores às

aplicadas nos digestores anaeróbios de mistura completa. O tempo de retenção de sólidos é elevado e o efluente tratado apresenta geralmente baixos teores de sólidos (Alves, 1998).

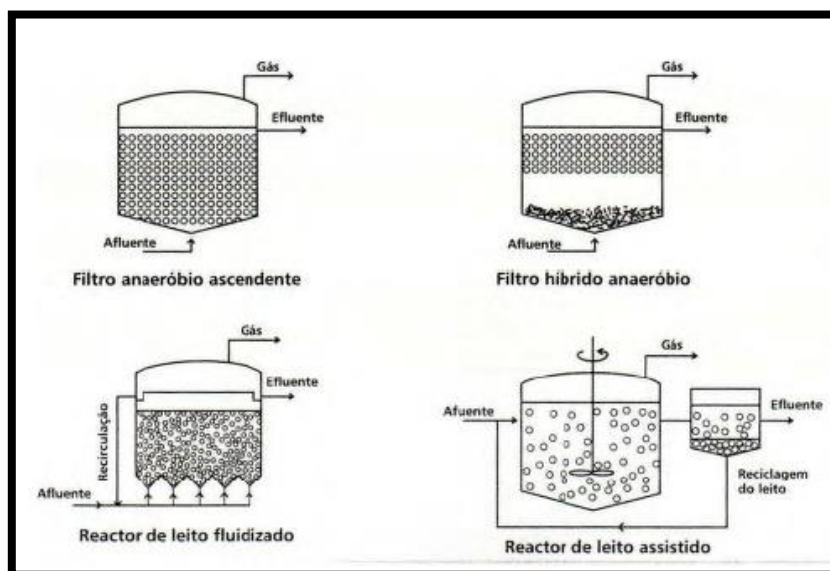


Figura 2.13 - Modelos de digestores de biomassa fixa (Santos, 2000)

Estes digestores utilizam um meio de suporte para que as bactérias se possam fixar, aumentando assim o tempo de retenção da biomassa.

- **Filtro anaeróbio ascendente** – Nos sistemas de filtro anaeróbio ou de leito fixo, consiste numa coluna contendo um enchimento de material de suporte, através da qual passa o efluente a ser tratado, em fluxo vertical, no sentido ascendente. O meio de suporte utilizado possui características muito variadas, quer em termos dos materiais utilizados (pedras, tubos de PVC, esponja de poliuretano, argila expandida, anéis plásticos e enchimentos plásticos modulares) (Alves *et al.*, 1997). Associados ao filtro anaeróbio, referem-se normalmente como principais problemas os longos tempos de arranque necessários para promover a aclimatização do inóculo e sua adesão ao suporte, o desenvolvimento de canais preferenciais ou colmatagem do leito, e a dificuldade de contacto entre substrato e biomassa (Young, 1983).
- **Filtro híbrido anaeróbio** – O sistema de filtro híbrido anaeróbio tem características do filtro anaeróbio e do reator UASB e resultou da tentativa de resolução de dois problemas que ocorriam, nestes sistemas, como a existência de zonas mortas e de canais preferenciais devido a má distribuição horizontal do afluente e baixa atividade específica

de biomassa que se encontra no fundo do reator. Normalmente, a fase de arranque do digestor é um processo lento, dependendo da quantidade e qualidade do inóculo, do grau de adaptação da cultura ao efluente, da velocidade de crescimento dos microorganismos e do grau de retenção da biomassa no digestor.

- **Reactor de leito fluidizado** – Neste tipo de digestor a biomassa encontra-se num suporte, estando o conjunto fluidizado ou apenas ligeiramente expandido. O suporte utilizado pode ser areia, vidro, carvão ativado e ainda outros materiais porosos (Chen *et al.*, 1988; Switzenbaum *et al.*, 1980). Tendo em conta que a velocidade de sedimentação das partículas é elevada, é necessário aplicar velocidades ascensionais elevadas, para conseguir a expansão do leito. Estes digestores apresentam diversas vantagens, tais como: concentrações de biomassa elevadas, não há colmatação do leito, é possível o tratamento de efluentes pouco concentrados, devido à elevada velocidade de transferência de massa (Fernández- Polanco *et al.*, 1988; Chen *et al.*, 1988).
- **Reactor de leito assistido** – é composto por um digestor do tipo CSTR e um decantador que provoca a separação e recirculação das lamas, permitindo assim uma elevada concentração de biomassa no digestor. Frequentemente existe um sistema de degaseificação entre as duas unidades, que proporciona uma decantação mais eficiente, o que melhora o desempenho geral do sistema (Paris *et al.*, 1983). A agitação no digestor pode ser realizada mecanicamente ou por meio de injeção do biogás. Apesar desta última ser 2 a 3 vezes mais dispendiosa, revelasse no entanto mais eficiente e permite reter maiores concentrações de biomassa no sistema (Nähle, 1991).

2.3.2. Número de fases dos digestores

Os modelos de digestores anaeróbios podem ainda ser agrupados segundo o número de fases do processo, apenas um digestor ou vários digestores em série (Figura 2.14).

Um tratamento de resíduos por digestão anaeróbia em digestores em série permite a separação das fases anteriores da fase de metanogénese. Este método pode apresentar vantagens, essencialmente no que diz respeito à eficiência do processo, aumentando a produção de metano, isto porque os microrganismos de cada uma das fases apresentam necessidades ambientais diferentes. Os microrganismos responsáveis por efetuar a

hidrólise e acidogénese têm adaptabilidade a meios com propriedades ácidas. O mesmo não acontece com as bactérias metanogénicas, que exigem um ambiente neutro, assim, os digestores em série apresentam ainda uma possibilidade de atribuir às diferentes fases de degradação gamas de temperatura distintas, ocorrendo no primeiro digestor uma fase termofíla do processo e no segundo digestor uma fase mesofíla. As condições termofílas do primeiro digestor são indicadas para eliminação de microrganismos patogénicos e aumento da remoção de sólidos voláteis (Energia, 2005).

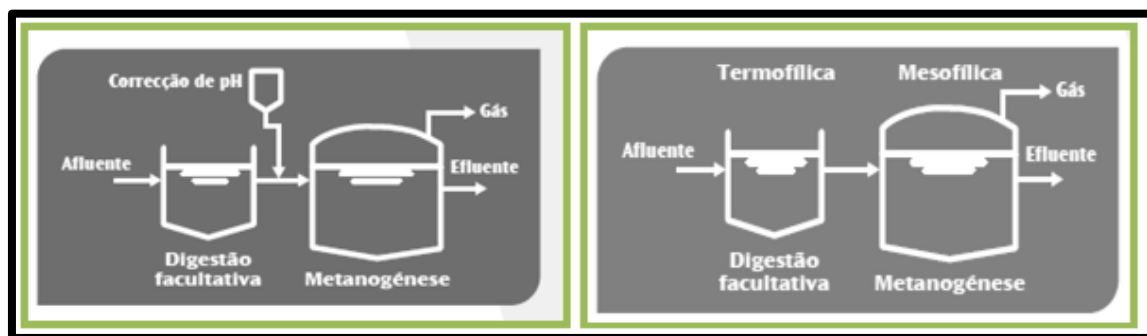


Figura 2.14 - Modelos de digestores anaeróbios em Série (Energia, 2005)

2.4. Parâmetros operacionais

2.4.1. Carga orgânica

A carga orgânica é a medida de capacidade de conversão biológica de um sistema. A carga orgânica é um parâmetro de controlo particularmente importante em sistemas contínuos. No caso da digestão anaeróbia se houver alimentação do sistema acima da carga orgânica sustentável poderá resultar numa baixa produção de biogás devido à acumulação de substâncias inibitórias no interior do digestor, como os ácidos orgânicos voláteis. Nestes, casos, deve-se reduzir a taxa de alimentação do sistema. A carga orgânica pode então ser calculada pela equação 2.1:

$$C_v = \frac{S_i \times F}{V}$$

(Eq. 2.1)

Onde:

- C_v = Carga orgânica volumétrica aplicada ao digestor ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)

- S_i = Concentração de substrato (CQO) no afluente (kg.m^{-3})
- F = Caudal afluente no digestor ($\text{m}^3.\text{dia}^{-1}$)
- V = Volume do digestor (m^3).

2.4.2. Teor de sólidos

Um dos interesses fundamentais da digestão anaeróbia, aplicada a resíduos, consiste na possibilidade de processar biologicamente substratos com elevados teores de sólidos. Esta característica permite assim utilizar toda a matéria orgânica sólida residual disponível, promovendo a sua utilização como recurso energético de grande valor, numa perspetiva de energia renovável e ajudando ainda a reduzir os impactos ambientais.

Outro aspeto, não menos importante é o facto do processo se desenvolver com menores teores de água, permitindo reduzir o volume do digestor, diminuindo a ocupação de espaço e os custos de investimento envolvidos. Contudo, a diminuição de água no processo biológico pode, no limite, conduzir à sua instabilização e até inibição (Zauner *et al.*, 1986; Baader, 1985 in Ferreira, 2010), na medida em que as reações bioquímicas dependem da água para o seu desenvolvimento. Para garantir o equilíbrio do teor de sólidos inferior ou igual a 15% e o teor de humidade de 85% no digestor, há que caracterizar os resíduos e determinar a respectiva humidade. A variação destes teores depende essencialmente do tipo de resíduos, da sua sazonalidade e do período de recolha. Nestas condições, quando o teor de humidade do resíduo for inferior a 85% deve ser ajustado previamente ao seu processamento biológico (Ferreira, 2010).

2.4.3. Tempo de retenção hidráulico/sólidos

O tempo de retenção é um dos parâmetros que mais condiciona o funcionamento dos digestores anaeróbios (Zhang e Noike, 1994 in Ferreira, 2010). Num processo de digestão anaeróbia deve-se considerar o tempo de retenção para as fases líquida e sólida, designadamente, o tempo de retenção hidráulica (TRH) e o tempo de retenção de sólidos (TRS). O tempo de retenção hidráulica é o tempo médio em que o fluxo líquido afluente fica retido no sistema. Por isso, o TRH é definido em função do volume útil do digestor e do caudal afluente, podendo expressar-se pela seguinte equação (Eq. 2.2):

$$TRH = \frac{\text{Volume do digestor}}{\text{Caudal afluente}} \quad (\text{Eq.2.2})$$

Onde:

- TRH = Tempo de retenção Hidráulico (d)
- Volume do digestor (m^3)
- Caudal afluyente ($\text{m}^3.\text{d}^{-1}$)

Assim sendo, o TRH condiciona o dimensionamento dos sistemas, implicando maiores ou menores custos de investimento em função do volume do digestor (Sanna *et al.*, 1987 in Ferreira, 2010).

O TRS decorre da capacidade do digestor, através de meios físicos e mecânicos, para reter a biomassa do processo por períodos mais longos do que os que se verificam para o escoamento hidráulico, sem provocar o desenvolvimento de zonas mortas ou caminhos preferenciais no interior do digestor (Lema *et al.*, 1991 in Ferreira, 2010). Assim sendo, pode-se expressar pela seguinte equação (Eq. 2.3):

$$TRS = \frac{\text{Volume do digestor} \times \text{Concentração de sólidos voláteis no digestor}}{\text{Carga de sólidos voláteis aplicada no digestor}} \quad (\text{Eq 2.3})$$

Onde:

- TRS = Tempo de retenção de sólidos (d)
- Volume do digestor (m^3)
- Concentração de sólidos voláteis no digestor ($\text{kg SV}.\text{m}^{-3}$)
- Carga de sólidos voláteis aplicada no digestor ($\text{kg SV}.\text{d}^{-1}$)

Um princípio fundamental a reter para o desenvolvimento da digestão anaeróbia consiste na redução dos tempos de retenção hidráulica, desde que isso não implique a perda de biomassa por arrastamento nas descargas (Sanna *et al.*, 1987, in Ferreira, 2010). Este controlo origina a redução do volume do reator e a minimização dos respetivos custos de investimento, bem como o aumento do tempo de retenção de sólidos que garante condições essenciais ao funcionamento. Assim sendo, a relação $TRH < TRS$ é a mais desejável e deve, sempre que possível, ser equacionado para os sistemas de digestão anaeróbio de efluentes líquidos. No caso da digestão anaeróbia de resíduos, dado que os substratos contêm elevados teores de sólidos, verifica-se praticamente sempre a relação $TRH = TRS$, uma vez que não há qualquer fluxo de água.

2.4.4. Mistura/agitação

A mistura/agitação é uma operação importante para que a digestão anaeróbia ocorra nas condições ótimas. É conveniente manter a uniformidade da concentração de substratos, da temperatura e dos outros fatores ambientais, bem como evitar a formação de espuma e a deposição de sólidos (Igoni *et al.*, 2007). A agitação do conteúdo do digestor também é necessária para garantir o contacto entre os microrganismos e o substrato que resulta em uma melhoria do processo (Santosh *et al.*, 2004).

A instalação de um mecanismo de mistura é sempre um investimento, tendo também em conta que este mecanismo requer gasto de energia. Os digestores anaeróbios mais básicos utilizados nos países em desenvolvimento normalmente não possuem este mecanismo, com exceção da mistura “natural” fornecidas pelas bolhas de biogás que vão do fundo do digestor até ao cimo, passando pelo material. Isto torna o sistema tecnicamente muito simples, mas reduz a eficiência na produção de biogás (Bisschops *et al.*, 2009).

2.5. Fatores que condicionam a digestão anaeróbia

Em ambiente anaeróbio existem diversos parâmetros que afetam as velocidades de reação das diferentes etapas. Entre estes salientam-se a temperatura, o pH, os nutrientes, a toxicidade, a inibição, o tempo de retenção e a alcalinidade.

2.5.1. Temperatura

A temperatura é um dos parâmetros que mais influencia o processo de digestão anaeróbia. Geralmente, consideram-se três gamas de temperatura (Tabela 2.1):

Tabela 2.1 – Gamas de temperaturas da Digestão Anaeróbia

Gama	Temperaturas
Psicrófila	<20°C
Mesófila	20°C - 42°C
Termófila	> 42°C

Os aspeto mais relevante relacionado com as várias gamas de temperaturas de funcionamento e a categoria de microrganismos a elas associadas prende-se com a alteração do nível de especialização das bactérias podendo aumentar ou reduzir a eficiência do processo biológico. A gama de temperaturas mesófilas tem sido utilizada nos sistemas de tratamento por digestão anaeróbia devido ao seu desempenho operacional, enquanto que a gama de temperaturas termófila é mais utilizada devido ao facto de permitir a destruição de microrganismos patogénicos e uma boa separação entre a fração sólida e líquida (Buhr e Andrews, 1977; Krugel *et al.*, 1998; Rinkus *et al.*, 1982, in Kim *et al.*, 2002). Os sistemas termófilos suportam efluentes com elevadas cargas orgânicas, apresentando uma taxa de crescimento superior à dos sistemas mesófilos (Harris e Dague, 1993; Zinder *et al.*, 1984 in Kim *et al.*, 2002) e uma taxa de produção de metano superior. Contudo, a utilização de sistemas termófilos dá origem a um sobrenadante com baixa qualidade e um processo de fraca estabilidade quando sujeito a elevadas concentrações de propionato (Kugelman e Guida, 1989, in Kim *et al.*, 2002).

É importante manter uma temperatura de funcionamento estável no digestor, uma vez que grandes oscilações na temperatura afetam as bactérias, especialmente as metanogénicas. Em alguns processos podem ocorrer falhas com mudanças de temperatura superiores a 1°C/dia devendo alterações de temperatura superiores a 0,6°C/dia ser evitadas (Turovskiy, *et al.*, 2006)

Pfeffer (1973) e Iheauw (1989), ao compararem a eficiência para cada um dos regimes da temperatura com o tempo de retenção, constataram que a eficiência do regime termófilo aumenta com a redução do tempo de retenção, com aumento de eficiências superiores a 200%, para tempos de retenção muito baixos (3 dias). (Ferreira, 2010)

2.5.2. pH

A faixa de pH ideal para o processo global da digestão anaeróbia é muito estreita, estando os valores ótimos compreendidos entre os 6,8 a 7,2. No entanto as diferentes fases apresentam valores ótimos diferentes. O pH ótimo na metanogénese é de cerca de 7,0. A taxa de crescimento na metanogénese é muito reduzida abaixo de pH 6,6, ao passo que um pH alcalino em excesso pode levar a desintegração dos grânulos microbianos e subsequentemente ao fracasso do processo (Sandberg *et al.*, 1992). Embora o pH ótimo na metanogénese seja de cerca de 7,0 o pH ótimo na hidrólise e na acidogénese tem sido referido como sendo entre 5,5 e 6,5 (Kim *et al.*, 2003; Yu *et al.*, 2002). Estas diferenças são uma razão importante pela qual alguns utilizadores preferem o processo em duas fases separando os processos de hidrólise/acidificação dos processos de acetogénese/metanogénese.

A estabilização do pH no processo biológico é sobretudo influenciada pela composição do substrato, uma vez que a rápida acumulação de ácidos orgânicos voláteis pode promover uma diminuição do pH para níveis de inibição. Nestes casos a correção do pH poderá efetuar-se pela adição de produtos químicos alcalinos (Stafford *et al.*, 1981, in Ferreira, 2010). Em geral, o bicarbonato de sódio é utilizado para esta função, uma vez que desloca o equilíbrio suavemente para o valor desejado, sem perturbar o equilíbrio físico e químico da população microbiana frágil (Hulshoff, 1995; Somayaji, 1992, in Rajeshwari *et al.*, 1999). Nesta medida, a análise de valores de pH é muito importante, seja qual for o regime do processo, sendo um parâmetro fundamental para o controlo dos sistemas.

2.5.3. Nutrientes

A presença de iões no subproduto é um parâmetro crítico, uma vez que afecta o processo de granulação e de estabilidade. Para além de matérias ricas em carbono as bactérias no processo de digestão anaeróbica requerem micronutrientes e elementos vestigiais, tais como o azoto, fósforo, enxofre, potássio, cálcio, magnésio, ferro, níquel, cobalto, zinco, manganês e cobre para um crescimento ótimo. No entanto estes elementos são necessários em concentrações extremamente baixas e a falta destes tem um efeito adverso no crescimento microbiano e desempenho. Quando não estão presentes em concentrações suficientes nos efluentes estes necessitam de um complemento com os elementos vestigiais antes do tratamento. A razão ótima para os três nutrientes mais importantes na produção de metano (C:N:P) é de 100:2,5:0,5 (Hulshoff, 1995; Somayaji, 1992, in Rajeshwari *et al.*, 1999).

2.5.4. Toxicidade

Embora muitos materiais sejam tóxicos para as bactérias num digestor anaeróbio, os metais pesados, os catiões de metais leves, o amoníaco, os sulfuretos e alguns materiais inorgânicos são motivo de preocupação. As tabelas 2.2 e 2.3 apresentam alguns destes materiais tóxicos e inibidores.

Tabela 2.2 – Materiais inorgânicos tóxicos e inibitórios na Digestão Anaeróbia (Appels *et al.*, 2008)

Substâncias	Concentração Moderadamente Inibitória (mg/L)	Concentração Fortemente Inibitória (mg/L)
Na⁺	3,500-5,500	8,000
K⁺	2,500-4,500	12,000
Ca²⁺	2,500-4,500	8,000
Mg²⁺	1,000-1,500	3,000
NH₄⁺	1,500-3,500	3,000
Sulfitos, S²⁻	200	200
Cobre, Cu²⁺	_____	0,5 (solúvel)
	_____	50-70 (total)
Crômio	_____	
Cr⁶⁺	_____	3,0 (solúvel)
	_____	200-250 (total)
Cr³⁺	_____	2.0 (solúvel)
	_____	180-420 (total)
Níquel, Ni²⁺	_____	30 (total)
Zinco, Zn²⁺	_____	1,0 (solúvel)

Tabela 2.3 – Materiais orgânicos e inibitórios na Digestão Anaeróbia (Appels *et al.*, 2008)

Compostos	Concentração que resulta em 50% de redução de atividade (mM)
1-Cloropropeno	0,1
Nitrobenzeno	0,1
Acroleína	0,2
1-Cloropeno	1,9
Formaldeído	2,4
Ácido láurico	2,6
Benzeno etílico	3,2
Acrilonitrila	4
Ácido 2-cloropropionico	8
Acetato de Vinil	8
Acetaldeído	10
Acetato de etilo	11
Acido acrílico	12
Fenol	26
Anilina	26
Resorcinol	29
Propanol	90

A toxicidade dos metais pesados têm sido frequentemente identificada como causa de falha da digestão anaeróbica, embora pequenas quantidades de metais pesados sejam necessários para a síntese celular. Estes podem provocar uma inibição da atividade ou mesmo a morte dos microrganismos presentes, uma vez que, quando em concentrações elevadas, os metais pesados ligam-se às enzimas, provocando a sua inativação e consequentemente a interrupção da atividade dos microrganismos (Appels *et al.*, 2008).

Os próprios produtos da digestão anaeróbia podem apresentar efeitos adversos para o processo. Os ácidos orgânicos voláteis são um dos intermediários do processo de digestão anaeróbia. No entanto, em concentrações elevadas tornam-se tóxicos para as bactérias metanogénicas. Quando o processo de digestão anaeróbia é condicionado por um desequilíbrio no meio, por alterações de temperatura, pH ou toxicidade, as bactérias metanogénicas não conseguem utilizar todo o hidrogénio e os ácidos orgânicos voláteis produzidos. A acumulação de ácidos orgânicos voláteis irá provocar acidificação do meio, ficando estes numa forma em que conseguem penetrar a membrana celular e assim inibir a atividade celular (Appels *et al.*, 2008). O amoníaco, produzido durante a digestão anaeróbia, pode atingir níveis tóxicos (Turovskiy, *et al.*, 2006) em que concentrações elevadas deste inibe maioritariamente a atividade das bactérias metanogénicas. A formação de sulfuretos também é preocupante, pois em meio ácido poderá haver transformação de um gás tóxico para as bactérias metanogénicas.

2.6. Tipo de biomassa e resíduos utilizados na digestão anaeróbia

O tipo de biomassa e resíduos (substratos) que podem ser utilizados na digestão anaeróbia é qualquer substância que contenha uma quantidade substancial de matéria orgânica e que esta possa ser convertida em uma fração gasosa, líquida e sólida.

As características do substrato têm grande influência nos aspectos tecnológicos e de operação de sistemas anaeróbios. Para além disso, os substratos determinam a qualidade dos produtos finais como o biogás, a lama anaeróbia excedentária e as necessidades de pós-tratamento do efluente após o processo de digestão. Tendo estes produtos uma utilização posterior ou um destino condicionado, os aspectos de composição e qualidade dos substratos apresentam ainda uma maior relevância.

2.6.1. Resíduos sólidos urbanos

A implementação de digestão anaeróbia tem sido um dos principais desenvolvimentos no tratamento de resíduos sólidos urbanos (RSU), da última década (De Baere, 2006). Se os RSU não são separados na fonte, é necessário uma etapa de pré-separação para remover compostos, tais como os metais pesados, que não são adequados para a digestão anaeróbia. Isto, no entanto, aumenta significativamente os custos do tratamento.

A composição dos RSU é muito variável, nomeadamente, em áreas rurais será diferente de áreas urbanas devido a uma maior fração dos resíduos agrícolas na área rural. Além disso, a composição da fração dependerá dos diferentes locais onde são recolhidos, das diferenças de estilo de vida e cultural, tanto em termos de práticas de reciclagem como do tipo de resíduos alimentares produzidos (Ward, *et al.*, 2008).

Para este tipo de resíduo normalmente é necessário um pré-tratamento mecânico para redução do tamanho das partículas. (Hansen *et al.*, 2007; Hansen *et al.*, 2003 in Carlsson *et al.*, 2012). Para além dos mecânicos, os pré-tratamentos térmicos e químicos também são muito utilizados para este tipo de resíduos. A adição de ácido nos RSU para o melhoramento do processo, pode provocar a formação de compostos refratários.

2.6.2. Resíduos de óleos e gorduras animais

Grandes quantidades de resíduos ricos em lipídios são produzidos pela indústria de processamento de alimentos, congelados, indústria de óleo comestível, indústria de laticínios e lagares de azeite. Em todos esses fluxos de resíduos, os lipídios são muitas vezes os componentes principais e mais problemático (Cirne *et al.*, 2007). Em concentrações elevadas, os lipídios causam diferentes tipos de problemas nos digestores anaeróbicos, incluindo entupimento, adsorção da biomassa (causando problemas de transferência de massa) e inibição de crescimento microbiano devido à degradação e, portanto, à presença de ácidos gordos de cadeia longa (Angelidaki, *et al.*, 1992). Assim, estes materiais são sempre co-digeridos com outros tipos de substratos para reduzir a concentração de lipídio no digestor (Lansing, *et al.*, 2010). Vários estudos têm demonstrado que a digestão de materiais com elevado teor de lipídios, aumenta o rendimento de metano (Cirne *et al.*, 2007). Os excrementos foram identificados como sendo o melhor material para ser co-digerido com os resíduos que contêm elevados teor de gordura, devido à sua elevada alcalinidade, o que aumenta a resistência do digestor para a acidificação, devido à formação de ácidos gordos (Angelidaki, *et al.*, 1997).

2.6.3 Culturas energéticas e resíduos agrícolas

Os resíduos não comestíveis de culturas alimentares (por exemplo, folhas e resíduos vegetais) e de culturas energéticas (por exemplo, milho, beterraba e trigo) oferecem um grande potencial para a digestão anaeróbia (Ress, *et al.*, 1998). O material que contém celulose como palha de trigo, arroz e sorgo estão amplamente disponíveis como um produto residual da produção de alimentos. A co-digestão deste material com outros resíduos pode melhorar o rendimento da digestão anaeróbia e ao fornecer os nutrientes necessários irá melhorar a eficiência do digestor. O milho, o girassol e erva do sudão, são as culturas energéticas mais comumente utilizados para a digestão (Amon *et al.*, 2007). É evidente que as culturas devem ser cultivadas de uma forma sustentável.

A produção de metano de materiais com elevado teor de celulose pode, na maioria dos casos apenas ser realizado depois de pré-tratamento por causa da elevada proporção de materiais não degradáveis presentes (Petersson, *et al.*, 2007).

2.6.4. Excrementos

Os excrementos dos animais, pela sua elevada biodegradabilidade em condições de anaerobiose, são um dos substratos mais utilizados, quer em sistemas simplificados e/ou de reduzida dimensão, quer em digestores mais complexos e em maior escala.

Na forma de estrumes ou chorumes, os resíduos provenientes de aviários, pocilgas ou estábulos possuem, de certo modo, características semelhantes, pois são bastante concentrados e ricos em matéria orgânica. Existem, no entanto, diferenças sensíveis quer a nível do teor de sólidos, matéria orgânica e nutrientes, quer a nível da facilidade de degradação. Dentro do mesmo tipo de atividade pecuária, as características dos resíduos podem também variar em quantidade, concentração e biodegradabilidade, de acordo com a composição das dietas, o plano de alimentação, os sistemas de limpeza dos estábulos, a distribuição dos animais e o tipo de estabulação praticado (ADENE, 2003).

O excremento é uma matéria-prima frequentemente utilizada para digestores anaeróbios, pois está facilmente disponível e muito adequado para o desenvolvimento de microrganismos anaeróbicos devido ao seu elevado teor de azoto. No entanto, a concentração de amoníaco em alguns tipos de excrementos ultrapassa o limiar de concentração de inibição. Assim, é frequentemente aplicado em co-digestão com outros resíduos, que são caracterizadas por baixas concentrações de azoto (Ward, *et al.*, 2008).

A maioria dos adubos, muitas vezes contêm quantidades de fibras orgânicas, que são mais difíceis de degradar do que o próprio excremento (Angelidaki, *et al.*, 2000). Uma motivação adicional para a digestão anaeróbica com excremento é o facto de que a degradação natural do excremento leva à emissão descontrolada de metano durante o armazenamento, o que é indesejável devido aos seus efeitos de aquecimento global. A digestão anaeróbia controlada deste resíduo impede esta libertação descontrolada.

2.6.5. Lamas de esgotos

A disposição de lamas geradas durante o tratamento de águas residuais é um problema de importância crescente, o que representa até 50% (Appels, *et al.*, 2010) dos custos operacionais atuais de uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR).

A digestão anaeróbia é geralmente considerada como uma tecnologia económica e amiga do ambiente para o tratamento destas grandes quantidades de lamas, uma vez que tem a capacidade de reduzir cerca de 40% da carga total dos resíduos (Appels, *et al.*, 2008). Outras características benéficas incluem a estabilização das lamas, a melhoria da desidratação das lamas e o potencial para a inativação e redução dos microrganismos patogénicos. É, portanto, cada vez

mais aplicada para reduzir os custos operacionais de uma ETAR. A digestão anaeróbia de lamas tem a maior capacidade de produção de biogás em todo o mundo (OVAM, 2010). A produção de metano obtido através de digestão anaeróbia é muito dependente da composição das lamas (Owens, *et al.*, 1993).

2.6.6. Resíduos industriais

A digestão anaeróbia apresenta um grande potencial para aplicação em indústrias geradoras de resíduos orgânicos, particularmente nas indústrias alimentares. As que já utilizam a digestão anaeróbia fazem-no como forma de pré-tratamento, com o objetivo de reduzir os encargos com o destino final de lamas biológicas de tratamento, de controlar odores e de reduzir os custos com as taxas de admissão de resíduos nos sistemas municipais de tratamento. Paralelamente, podem também utilizar o biogás produzido para substituir alguns combustíveis na própria unidade industrial. As tecnologias de digestão anaeróbia foram inicialmente comercializadas para as indústrias de processamento de alimentos e bebidas, assim sendo, são estas que mais utilizam o tratamento anaeróbio dos seus resíduos (Adene, 2003). No entanto, ainda existem muitos resíduos que ainda não estão a ser utilizados e acabam por ser descartados.

Em vários estudos realizados, verificou-se que no mercado central de distribuição de alimentos (carne, peixe, frutas e legumes) em Barcelona, a quantidade total de resíduos varia em torno das 90 toneladas por dia, durante 250 dias por ano (Mata-Alvarez *et al.*, 1992). Já num mercado na Tunísia foi estimado em 180 toneladas por mês (Bouallagui *et al.*, 2003) e na Índia constituem cerca de 5,6 milhões de toneladas por ano, sendo esses resíduos descartados sobre as periferias das cidades (Srilatha *et al.*, 1995 in Bouallagui *et al.*, 2004). A tabela 2.4 mostra os mais importantes constituintes dos resíduos de frutas e vegetais em três trabalhos onde a digestão anaeróbia foi utilizada (Bouallagui *et al.*, 2004).

Tabela 2.4 – Composição de diferentes resíduos de fruta e vegetais (adaptado Bouallagui *et al.*, 2004)

Resíduos (g/kg)	Casca de batata	Resíduos vegetais	Ervilhas e cenouras	Mistura de resíduos de frutas e vegetais	Mistura de resíduos de frutas e vegetais
Sólidos totais	119,2	79,4	179,4	90,4	84,4
Sólidos voláteis	105,5	72,1	171	82,9	77,5
Total CQO	126	97,8	185	104,5	-
CQO Particulado	80,6	39,3	123,9	-	-
Sólidos totais suspensos	80	39	145	-	48,6
Azoto Total	-	-	-	2	2,7
Celulose	12,9	13,5	16,1	9,2	-
Açúcar e hemicelulose	-	-	-	62	-
Leninha	-	-	-	4,5	-

Os resíduos das indústrias de alimentos, tais como as frutas e vegetais, tendem a ter uma percentagem de sólidos totais entre 8 a 18% e um valor de sólidos voláteis entre 86 a 92%, sendo assim facilmente degradados num digestor anaeróbio. A fração orgânica inclui cerca de 75% de matéria de fácil biodegradabilidade (açúcares e hemicelulose), 9% de celulose e 5% de lenhina. A estratégia mais promissora para este tipo de resíduos é sem dúvida converter a matéria orgânica usando digestão anaeróbia, uma vez que estes resíduos se encontram em elevada quantidade, a sua elevada percentagem de matéria orgânica biodegradável, bem como a alta humidade facilita o seu tratamento biológico. A digestão anaeróbia dos resíduos de frutas e vegetais permite a conversão de 70 a 95% da matéria orgânica em metano. Estes factos demonstram a tendência da utilização destes mesmos resíduos para a digestão anaeróbia (Bouallagui *et al.*, 2004). Uma das principais limitações deste processo biológico aplicados aos resíduos de frutas e vegetais é a acidificação rápida, diminuindo o pH no digestor e uma mais elevada produção de ácidos orgânicos voláteis, levando a uma inibição das bactérias metanogénicas.

Antes de serem carregados para os devidos digestores, estes resíduos sofrem normalmente alguns pré-tratamentos sendo em geral triturados em partículas pequenas e homogeneizados para facilitar a digestão. Verificou-se que a matéria orgânica pré-tratada de resíduos de fruta e vegetais a altas temperaturas aumenta a eficácia da sua digestão anaeróbia (Converti *et al.*, 1999 in Bouallagui *et al.*, 2004).

Os resultados obtidos no final da digestão anaeróbia, para além de dependerem do tipo de matéria-prima utilizada, também dependem do digestor utilizado. Inicialmente os resíduos de

fruta e vegetais foram testados em digestores “batch”, tanto em condições termófilas como mesófilas (Converti *et al.*, 1999 in Bouallagui *et al.*, 2004). Em ambas as condições, este tipo de mistura é digerida rapidamente. A aplicação desta tecnologia para os resíduos de fruta e de vegetais é de grande interesse devido à sua flexibilidade operacional inerente, que se caracteriza por um elevado grau de flexibilidade do processo em termos de tempo de ciclo e sequência e a concentração de um maior número de bactérias anaeróbias de crescimento lento dentro do digestor (Suthaker *et al.*, 1999 in Bouallagui *et al.*, 2004). Cerca de 90% das instalações à escala real, atualmente em uso na Europa para a digestão anaeróbia da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos e bio-resíduos, são sistemas em contínuo. Nas indústrias há uma maior preferência para digestores de uma única fase, devido a serem mais simples e pelo facto de terem custos mais baixos de investimento.

Em geral digestores com fases separadas podem ser a melhor escolha para obter uma eficiência elevada, quer para as taxas de tratamento quer de recuperação de energia. A separação do processo de acidificação da metanogénese confere uma maior estabilidade, um aumento significativo na produção de biogás e uma melhoria da qualidade do efluente, quando utilizado com resíduos de frutas e vegetais (Bouallagui *et al.*, 2004).

A indústria de pasta de papel também tem sido uma área crescente na aplicação da digestão anaeróbia, bem como as indústrias químicas e farmacêuticas, conforme se pode verificar na figura 2.15. Já os resíduos de lagar de azeite, uma vez que contêm grandes quantidades de compostos fenólicos e não biodegradáveis, são resistentes á degradação biológica, não sendo assim a digestão anaeróbia mais aconselhada para este tipo de resíduos. (Bouallagui *et al.*, 2004).

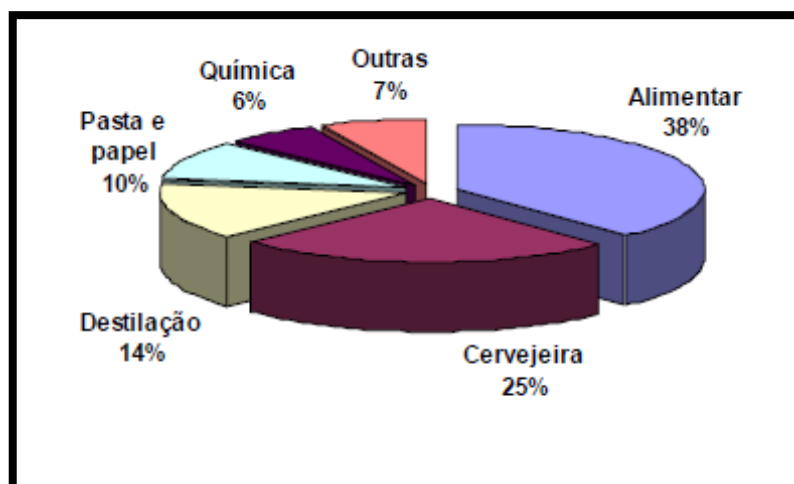


Figura 2.15- Sistemas de Digestão anaeróbia por tipo de indústria (IEA Bioenergy, 1997)

2.7. Pré-tratamentos dos substratos orgânicos

Como já foi previamente indicado, a digestão anaeróbia é um tratamento promissor para os resíduos orgânicos, resultando na redução do volume de lamas, destruição de organismos patogênicos e produção de uma energia rica em biogás. No entanto, a aplicação da digestão anaeróbia é muitas vezes limitada por tempos de retenção muito longos (20-30 dias) e uma baixa eficiência da degradação dos sólidos orgânicos (30-50%). Esses fatores limitantes estão geralmente associados com a fase de hidrólise (Appels *et al.*, 2008). Assim sendo e para ultrapassar essas limitações, vários pré-tratamentos têm sido estudados, para melhorar a digestão anaeróbia. Os pré-tratamentos permitem que as células que constituem a matéria orgânica sofram lise e libertem o seu conteúdo intracelular. Assim, o material orgânico é convertido em compostos facilmente biodegradáveis, evitando a etapa limitante da hidrólise (Appels *et al.*, 2008).

O efeito produzido pelos diferentes tipos de pré-tratamentos depende bastante do tipo de biomassa utilizada, do estado em que esta se encontra e também das condições de operação. As diferentes opções de pré-tratamentos utilizam meios térmicos, mecânicos, químicos ou biológicos com o objetivo fundamental de otimizar o referido processo, designadamente através da melhoria da operacionalidade dos reatores e da solubilização da matéria orgânica particulada biodegradável, visando portanto o aumento da respectiva eficiência e, consequentemente, a maximização da rentabilidade do investimento.

2.7.1. Pré-tratamento térmico

O tratamento térmico de resíduos foi demonstrado em 1970, sendo um método eficaz para a digestão anaeróbia. Este pré-tratamento utiliza temperaturas na gama dos 150 a 200°C, embora temperaturas mais baixas também tenham sido já utilizadas. As pressões são adjacentes a essas temperaturas e variam entre os 600 e 2500 kPa (Appels *et al.*, 2008). A temperatura de tratamento é um fator mais importante do que a duração da aplicação do tratamento (Valo *et al.*, 2004). Quanto maior a temperatura, mais eficaz o tratamento. No entanto, as temperaturas superiores a 180°C podem levar à formação de compostos orgânicos solúveis recalcitrantes ou intermediários tóxicos/inibidores, reduzindo, portanto, a biodegradabilidade (Wilson *et al.*, 2009). As condições ótimas de tratamento e melhoramento da digestão são em grande parte, dependendo da natureza dos substratos (Gavala *et al.*, 2003).

A desvantagem mais significativa do tratamento com alta temperatura é a sua elevada necessidade de energia. O excesso de energia que pode ser recuperado devido ao aumento da produção de biogás e é compensado pelas exigências de elevada energia para levar os substratos até à temperatura de desintegração (e de alta pressão associada). Isso, em grande parte reduz a rentabilidade global do processo. A aplicação do tratamento térmico a baixa temperatura (<100°C) pode ser uma alternativa para ultrapassar este inconveniente. A baixas temperaturas, o tempo de tratamento desempenha um papel mais importante. A solubilização de sólidos a temperaturas de cerca de 70°C aumenta por causa da atividade biológica de certas populações de bactérias termófilas (Climent *et al.*, 2007).

Os tipos de moléculas que são solubilizadas durante o tratamento térmico desempenham um papel significativo no melhoramento da digestão anaeróbica subsequente. Um processo de digestão anaeróbica bem sucedido requer uma degradação eficiente do substrato particulado e vários compostos podem promover ou inibir alguns passos neste processo. É razoável supor que estes componentes podem ser libertados durante o tratamento térmico (por exemplo, metais pesados), ou podem ser produzidos através da hidrólise térmica das estruturas insolúveis (por exemplo, ácidos orgânicos voláteis a partir da degradação dos lípidos) (Chowdhury *et al.*, 2007).

2.7.2. Pré-tratamento mecânico

O tratamento mecânico utiliza várias estratégias para a desintegração física das células e solubilização parcial do seu conteúdo. Este pré-tratamento tem como objetivo reduzir o tamanho das partículas e o aumento resultante na superfície de contacto, melhorando assim o método biológico (Mata-Alvarez *et al.*, 2000).

O uso de tratamentos de corte, jacto mecânico, moinho de corte, moinho de bolas ou coloidização e ainda homogeneização a pressão elevada são exemplos de pré-tratamentos mecânicos mais utilizados. Estes tipos de pré-tratamentos são aplicados sobretudo a resíduos com partículas de grande dimensão, como lamas de ETAR, resíduos da indústria alimentar, estrumes, resíduos agrícolas e resíduos orgânicos domésticos. (Appels *et al.*, 2008).

Muitos autores recomendam este método devido ao seu baixo custo operacional e por uma degradação mais completa da matéria orgânica (Mata-Alvarez *et al.*, 2000).

2.7.2.1. Ultrassons

A sonicação é sem dúvida o mais poderoso método para romper as células. Embora a desintegração das células a 100% possa ser obtido com níveis elevados de potência, o elevado consumo de energia, torna-se um sério inconveniente (Appels *et al.*, 2008). O princípio do tratamento de ultrassons depende do processo de cavitação induzida. Através da compressão e subsequente expansão do fluido sob o efeito das ondas de ultrassons, são geradas implosões que dão origem a locais com condições extremas de temperaturas, com vários milhares de graus centígrados, e pressões, de até 500 bar.

As unidades de tratamento de ultrassons estão comercialmente disponíveis numa larga gama de capacidades variando entre 1 e 20 kW. Os custos de capital são hoje cerca de 20.000 € / kW. Os custos de operação e manutenção são mínimos, embora as sondas de ultrassons precisem de substituição a cada 1,5-2 anos (Appels *et al.*, 2008).

2.7.3. Pré-tratamento químico

Os pré-tratamentos químicos têm como objetivo destruir a parede e a membrana celulares das células presentes nos resíduos, o que aumenta a solubilização da matéria orgânica tornando-a mais facilmente biodegradável. Foram desenvolvidos vários métodos químicos, com base em princípios de funcionamento diferentes. Os principais grupos são: hidrólise ácida e alcalina (térmica) e a oxidação avançada, que inclui a ozonização (Appels *et al.*, 2008).

O pré-tratamento químico pode ser realizado em combinação com o aumento de temperatura, sendo muitas vezes referido como método termoquímico (Carrère *et al.*, 2009, Fernandes *et al.*, 2009 in Carlsson *et al.*, 2012), reduzindo assim o tamanho das partículas e melhorando a solubilização (Ward, *et al.*, 2008).

2.7.3.1. Hidrólise ácida e alcalina (térmica)

Este processo consiste na adição de um reagente (ácido ou básico), conforme ensaio prévio, que determina qual o melhor reagente a aplicar a cada tipo de resíduo durante um determinado período de tempo e de temperatura (Beccali *et al.*, 1993 in Ferreira, 2010).

A adição de ácido ou de base evita a necessidade de altas temperaturas e, assim, estes métodos são principalmente realizados à temperatura ambiente ou moderada. Este método pode dificultar a solubilização da biomassa e resíduos utilizados na digestão anaeróbia, uma vez que os níveis de pH necessários são extremos. A sua utilização como um pré-tratamento para a digestão anaeróbia é, portanto, bastante limitada (Appels *et al.*, 2008).

Os reagentes mais utilizados neste pré-tratamento são o hidróxido de sódio (NaOH), a cal viva (CaO), a cal hidratada (Ca(OH)₂) e o ácido sulfúrico (H₂SO₄) (Monte, 2010).

2.7.3.2. Oxidação avançada

Este processo utiliza oxigénio ou ar a temperaturas elevadas (260 °C) e pressões de 10MPa e é tradicionalmente utilizado para o pré-tratamento de biomassa lenhocelulósica (Appels *et al.*, 2008).

Alguns problemas como o odor, corrosão e alto custo de energia, restringem a aplicação prática deste processo. Embora os tratamentos oxidativos sejam considerados promissores, são necessários estudos adicionais para evitar as condições extremas de reações em termos de pressões, temperaturas e pH, sendo esta ultima uma grande desvantagem deste método, pois é necessário levar o material orgânico para um pH muito baixo (ótimo a 3) (Appels *et al.*, 2008).

2.7.4. Pré-tratamento biológico e enzimático

Este método consiste na adição de bactérias ou de enzimas, de modo a impulsionar a hidrólise. O pré-tratamento enzimático tem como principal objetivo aumentar a lise das células do substrato orgânico, podendo ser realizado à temperatura ambiente (Appels *et al.*, 2008). Este tipo de pré-tratamento é normalmente utilizado em substratos de difícil digestão, como é o caso dos resíduos vegetais. A celulose, a hemicelulose e a lenhina são os três principais componentes estruturais das plantas e são compostas maioritariamente por polissacarídeos, sendo a sua hidrólise difícil mas bastante importante para que se libertem os hidratos de carbono que as constituem (Gerhardt *et al.*, 2007).

Em termos económicos a adição de enzimas vai provocar um aumento nos custos de produção, mas um estudo recentemente realizado na Alemanha, em centrais agrícolas, provou que a utilização de complexos enzimáticos era uma opção economicamente viável (Gerhardt *et al.*, 2007).

Estes complexos enzimáticos podem ser obtidos a partir de fungos, visto que estes organismos decompositores têm um sistema digestivo bastante peculiar – digestão externa – segregam enzimas para o meio onde se encontra o substrato, sendo os compostos orgânicos resultantes da digestão enzimática absorvidos pelo fungo através das hifas. Os fungos são os únicos organismos capazes de digerir a lenhina, o constituinte mais difícil de hidrolisar nas plantas, daí que a utilização de enzimas por eles segregadas seja de maior interesse quando o substrato é composto por plantas ou resíduos destas (Raven & Johnson, 2001).

2.8. Efeitos dos pré-tratamentos em alguns substratos utilizados na digestão anaeróbia

Os métodos de pré-tratamento para melhorar a digestão anaeróbia têm sido foco de um grande número de estudos científicos ao longo dos últimos 30 anos.

A fim de apoiar a avaliação do potencial de melhoria dos sistemas da digestão anaeróbia através da aplicação de pré-tratamentos nos substratos, vários substratos e pré-tratamentos foram avaliados, bem como as limitações inerentes ao substrato e formas de superar essas mesmas limitações a partir de pré-tratamentos específicos. Os aspetos neste caso considerados são principalmente energéticos, mas também até um certo ponto, do meio ambiente e económico (Carlsson *et al.*, 2012).

Os principais efeitos que os pré-tratamentos têm sobre diferentes substratos, podem ser identificados como:

- A redução de tamanho das partículas;
- A solubilização;
- O aumento da biodegradabilidade;
- A formação de compostos refratários;
- A perda de material orgânico.

Devido à falta de uma caracterização padrão, os efeitos dos pré-tratamentos nas propriedades do substrato são difíceis de comparar quantitativamente e assim, só uma comparação qualitativa sobre os efeitos nas características do substrato é analisada (Carlsson *et al.*, 2012).

A redução de tamanho das partículas é o fator mais comumente usado para descrever o aumento da área de superfície do substrato resultante de um pré-tratamento. (Hendriks e Zeeman, 2009; Bougrier *et al.*, 2006; Izumi *et al.*, 2010 in Carlsson *et al.*, 2012). No entanto, a sua medição é desafiada por dificuldades em quantificar a forma das partículas. As avaliações de redução de tamanho de partículas podem deturpar, o efeito do pré-tratamento sobre a área de superfície efetiva para alguns substratos, tais como os materiais fibrosos submetidos a pré-tratamentos mecânicos, podendo ficar daníficos, aumentando a sua área de superfície, sem diminuir o seu tamanho de partículas (Hartmann *et al.*, 2000).

O material solúvel é geralmente separado por filtração, usando diferentes tamanhos de poros de filtros, quer a partir de amostras totais ou a partir de sobrenadantes, após centrifugação. A solubilização do substrato é mais vulgarmente avaliada com base nas medições de carência química de oxigénio (CQO) no substrato. Para além da CQO, a solubilização do substrato é descrita com base em sólidos totais e sólidos voláteis ou em medidas de composição orgânica, incluindo proteínas, carboidratos e lípidos (Elbeshbishy *et al.*, 2011; Salsabil *et al.*, 2010; Bougrier *et al.*, 2008 in Carlsson *et al.*, 2012).

A biodegradabilidade do substrato, pode ser alterada quando um substrato é desintegrado, solubilizado e/ou quimicamente transformado devido a efeitos mecânicos ou físico-químicos, induzidos por um pré-tratamento. O aumento da biodegradabilidade resulta da exposição da matéria biodegradável anteriormente indisponível para os microrganismos a partir da alteração da composição de compostos dificilmente degradáveis. Este parâmetro é comumente avaliado por testes de BMP (biochemical methane potential) e expressos como o volume acumulado de metano produzido por unidade de sólidos totais, sólidos voláteis ou CQO alimentado. (Bougrier *et al*, 2006; Zhang *et al*, 2007 in Carlsson *et al.*, 2012) Os testes BMP são apenas um indicador aproximado da extensão real da biodegradação, uma vez que parte do material orgânico biodegradável é convertido em material celular (Stuckey *et al.*, 1984).

O pré-tratamento pode afetar ou diminuir a biodegradabilidade após pré-tratamento com efeitos prejudiciais sobre as características do substrato. A formação de compostos refratários/tóxicos (Stuckey *et al*, 1984; Carrère *et al*, 2009) e a remoção do material orgânico (Stuckey *et al.*, 1984), podem levar assim à neutralização de quaisquer efeitos positivos que o pré-tratamento possa vir a ter.

2.8.1. Efeitos dos pré-tratamentos nas culturas energéticas/ resíduos vegetais

As culturas energéticas e resíduos de plantas são frequentemente referidos na literatura simplesmente como biomassa lenhocelulósica uma vez que este material é composto principalmente por celulose, hemicelulose e lenhina, em diferentes proporções. A partir destes três componentes, a lenhina é a mais recalcitrante, porque é insolúvel em água e resistentes à degradação microbiana e à oxidação (Nizami *et al.*, 2009). Este tipo de substrato tem sido considerado como substrato para a digestão anaeróbia, mas também para a produção de etanol. O pré-tratamento mais utilizado para este tipo de substrato é o químico, sendo muitas vezes combinado com temperaturas elevadas.

A solubilização é um dos efeitos de todos os métodos de pré-tratamento aplicado à biomassa lenhocelulósica em que a solubilização de hemicelulose e lenhina resulta na exposição de celulose (Hendriks *et al.*, 2009).

O aumento da biodegradabilidade pode resultar tanto do aumento da área de superfície disponível ou da formação de compostos biodegradáveis a partir de lenhina (Hendriks *et al.*, 2009). O aumento da biodegradabilidade foi reportado como sendo um efeito da maioria dos pré-tratamentos, no entanto, em alguns casos, nenhum efeito ou até mesmo efeitos negativos foram demonstrados (Lissens *et al.*, 2004). Os efeitos prejudiciais do pré-tratamento da biomassa lenhocelulósica incluem a formação de compostos refratários, sendo causados por temperaturas

elevadas bem como todos os tipos de pré-tratamentos químicos. A perda de material orgânico, também é negativa com pré-tratamentos químicos (Hendriks *et al.*, 2009; Lissens *et al.*, 2004). Os efeitos térmicos sobre a biomassa lenhocelulósica ocorrem a temperaturas acima dos 150-180°C quando, primeiro a hemicelulose e de seguida a lenhina começam a solubilizar. No entanto, estes efeitos podem ser melhorados com a adição de um ácido ou de uma base (Hendriks *et al.*, 2009). Tanto os pré-tratamentos químicos e térmicos têm mostrado tendência para formação de produtos tóxicos da lenhina (Carrère *et al.*, 2011).

Em contraste com estes compostos tóxicos, a lenhina também pode ser transformada quimicamente em compostos biodegradáveis, a partir de pré-tratamentos oxidativos. No entanto estes pré-tratamentos podem resultar em perda de material orgânico para a digestão anaeróbia (Hendriks *et al.*, 2009; Lissens *et al.*, 2004.).

2.8.2. Efeitos dos pré-tratamentos na fração orgânica de resíduos sólidos urbanos

A fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (FORSU) é um substrato complexo, onde a biodegradabilidade é geralmente alta, mas em grande parte dependente do processamento a montante, onde frações indesejáveis são removidos e o material remanescente é homogeneizado. O processamento a montante inclui frequentemente um pré-tratamento mecânico para a redução do tamanho das partícula (Hansen *et al.*, 2007; Hansen *et al.*, 2003 in Carlsson *et al.*, 2012). A redução de tamanho de partículas dos FORSU é induzida apenas pelos pré-tratamentos mecânicos, enquanto que a solubilização pode resultar de todos os tipos de pré-tratamento aplicados. Dependendo do mecanismo de pré-tratamento e da composição dos resíduos, os pré-tratamentos são eficientes na solubilização e na redução do tamanho das partículas neste substrato.

Ma *et al.*, 2011 efetuaram um estudo com desperdícios de cozinha, sendo os mesmos sujeitos a cinco diferentes pré-tratamentos:

- Químico (ácido com pH = 2);
- Térmico (120°C, 1 bar);
- Termoquímico (120°C, pH = 2);
- Mecânico (pressão 10 bar);
- Congelamento-descongelamento (- 80°C).

Todos os pré-tratamentos resultaram na solubilização de CQO, com o pré-tratamento termoquímico registando o maior valor e o mecânico o menor. No entanto, os diferentes mecanismos de solubilização resultaram em diferentes graus de biodegradabilidade. A solubilização causada pela adição de ácido foi provavelmente acompanhada pela formação de

compostos inibidores/refratários que deterioraram a biodegradabilidade (Ma *et al.*, 2011 in Carlsson *et al.*, 2012).

O pré-tratamento oxidativo tem um efeito insignificante sobre a biodegradabilidade destes resíduos, provavelmente devido à já elevada biodegradabilidade dos mesmos (Lissens *et al.*, 2004).

2.8.3. Efeitos dos pré-tratamentos nos resíduos da indústria alimentar

No caso dos resíduos da indústria alimentar, os principais pré-tratamentos aplicados são os pré-tratamentos térmicos e químicos, seguido dos ultrassons. A redução do tamanho das partículas nestes casos é induzida apenas por pré-tratamentos químicos ou de ultrassons. Os efeitos dos pré-tratamentos são variados e altamente dependentes tanto do mecanismo de pré-tratamento como da composição do substrato. Muitas frações de resíduos de matadouros têm elevada biodegradabilidade inicial, o que pode levar a um efeito nulo do pré-tratamento como tem sido observado com os pré-tratamentos térmicos (70 e 133°C) e com os pré-tratamentos químicos (alcalinos) (Hejnfelt *et al.*, 2009; Battimelli *et al.*, 2009 in Carlsson *et al.*, 2012). Contrariamente Luste *et al.*, (2009) observaram um aumento significativo da CQO solúvel a partir de pré-tratamentos químicos (ácido e alcalino), bem como a baixa temperatura (70°C) de diferentes substratos da indústria de processamento da carne. A solubilização leva a uma maior biodegradabilidade em alguns casos, mas para a maioria das combinações de pré-tratamentos e substratos a biodegradabilidade diminuiu devido à formação de compostos inibitórios (Luste *et al.*, 2009). A formação de compostos tóxicos em resíduos de matadouros foi também descrita para temperaturas elevadas em pré-tratamentos térmicos (133°C, > 3 bar), (Cuetos *et al.*, 2010).

Um subproduto do matadouro com características muito especiais são as penas. Estas são constituídas principalmente de queratina sendo degradados pela digestão anaeróbia convencional se previamente pré-tratadas. Para melhorar a biodegradabilidade das penas, foram realizados estudos onde se aplicaram pré-tratamentos térmicos (70 e 120°C) e químicos (alcalinas), o que resultou num ligeiro aumento da CQO solúvel e da biodegradabilidade (Salminen *et al.*, 2003 in Carlsson *et al.*, 2012).

2.8.4. Efeitos dos pré-tratamentos nos excrementos

O excremento é um composto constituído principalmente por fibras lenhocelulósicas que não foram digeridas pelos animais. Os efeitos induzidos pelos pré-tratamentos no excremento são

semelhantes às que são induzidas no material vegetal fibroso, ou seja, principalmente a solubilização de hemicelulose e lenhina. Esta solubilização é causada por todos os pré-tratamentos aplicados exceto para os pré-tratamentos mecânicos. Quanto à redução de tamanho de partículas esta pode também ser causada por pré-tratamentos mecânicos e ultrassom. Também se observam efeitos prejudiciais aquando da utilização de excrementos, tais como a formação de compostos refratários a partir de pré-tratamentos com altas temperaturas térmicas, químicas e oxidativas e a perda de material orgânico (Carlsson *et al.*, 2012).

Rafique *et al.*, 2010 efetuaram um estudo para o qual os resultados indicaram que o aumento da temperatura acima dos 100°C não melhorava a biodegradabilidade. No entanto, com a adição de uma base, ficando a pH 14, o mesmo efeito poderá ser conseguido usando uma temperatura de 70°C em vez de 100°C (Rafique *et al.*, 2010).

Como para todos os substratos, as características do mesmo em bruto afetam o resultado do pré-tratamento. As características dependem, entre outras, do tipo de excremento.

2.8.5. Outros efeitos dos pré-tratamentos

Além de melhorar os rendimentos de metano e de produtividade, o sistema global de digestão anaeróbia tem de ser considerado, uma vez que as alterações no grau de degradação de substrato e as suas características gerais, também irão afetar as propriedades físicas e químicas da lama digerida.

A distribuição do tamanho das partículas afeta as propriedades de desidratação da lama digerida. A redução de tamanho de partículas tem sido sugerido para deteriorar a desidratação ao passo que o aumento do tamanho de partículas tem o efeito inverso (Neyens *et al.*, 2003; Bougrier *et al.*, 2006; Chu *et al.*, 2001 in Carlsson *et al.*, 2012). Entre os pré-tratamentos, os ultrassons geralmente diminuíram a desidratabilidade (Pérez-Elvira *et al.*, 2010; Erden *et al.*, 2009; Muller *et al.*, 2009 in Carlsson *et al.*, 2012). Já os pré-tratamentos térmicos podem ter impactos negativos e positivos sobre as propriedades de desidratação na lama digerida (Neyens *et al.*, 2003; Takashima *et al.*, 2008; Barjenbruch *et al.*, 2003).

As alterações na parte líquida da lama digerida também podem ser de importância para o sistema de digestão anaeróbia. Os compostos refratários ou inibitórios produzidos pelo pré-tratamento, bem como, compostos mineralizados adicionados resultantes da degradação reforçada, irão permanecer na lama digerida. Nesta situação, caso o digerido possa ser recirculado para uma ETAR, irá ser necessária a adição de produtos químicos para o tratamento desta corrente líquida ocorrendo assim deterioração da qualidade do efluente (Kopplow *et al.*, 2004; Bougrier *et*

al., 2007; Takashima *et al.*, 2008; Barjenbruch *et al.*, 2003; Gossett *et al.*, 1982; Kim *et al.*, 2010 in Carlsson *et al.*, 2012).

2.9. Outputs do processo de digestão anaeróbia

Como já foi indicado anteriormente, a digestão anaeróbia apresenta um elevado potencial de produção de substâncias úteis, entre as quais se encontra uma fração gasosa (biogás) e uma matéria digerida que poderá ser separada em uma fração líquida, rica em nutrientes e uma fração sólida, rica em carbono (C), (Figura 2.16).

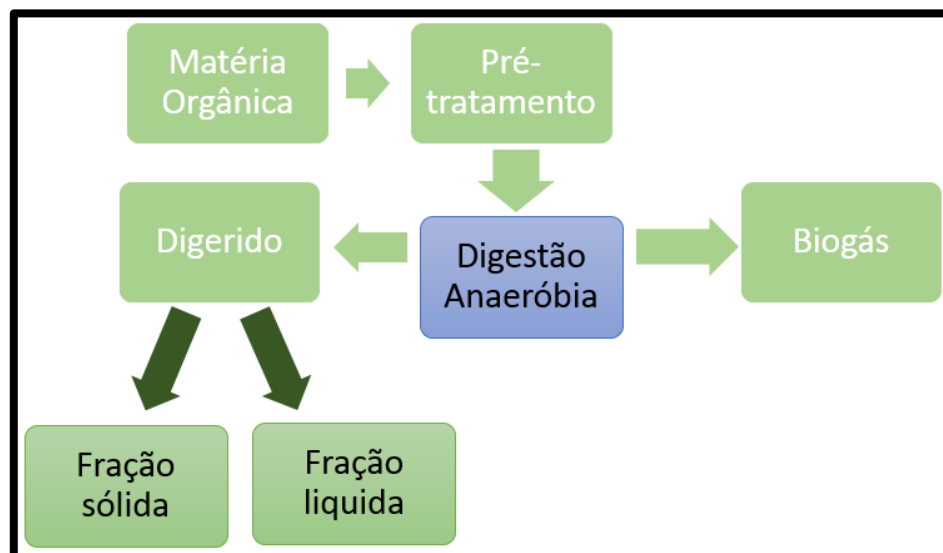


Figura 2.16 - Processo de Digestão Anaeróbia

2.9.1. Fração gasosa - Biogás

A digestão anaeróbia é muitas vezes utilizada para a estabilização de certo tipo de resíduos. Este processo de tratamento gera biogás, de alta qualidade, que pode ser utilizado como fonte de energias renováveis. O biogás resultante vai ter uma composição química que pode variar consoante a matéria-prima utilizada. Os valores médios dos elementos principais que compõem o biogás são (Rasi *et al.*, 2007):

- 60 a 70% de metano (CH₄);

- 30 a 35% de dióxido de carbono (CO_2);
- Vestígios de outros gases, tais como oxigénio (O_2), azoto (N_2), ácido sulfídrico (H_2S), amoníaco (NH_3), monóxido de carbono (CO) e compostos orgânicos voláteis (COV).

Na composição do biogás os elementos em concentrações menores são bastante importantes, devido aos perigos que podem apresentar, sendo por vezes necessária a sua remoção. Apesar de vestigiais, estes compostos quando libertados na atmosfera têm efeitos nocivos como a depleção da camada de ozono, o aumento do efeito de estufa e a redução da qualidade do ar. Para os COV (compostos orgânicos voláteis) a sua concentração presente no biogás produzido nos aterros é bastante superior àquela que se encontra quando o biogás provém de digestores. (Rasi *et al.*, 2007).

A remoção dos compostos de enxofre é bastante importante, uma vez que há possibilidade de formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4) quando o biogás é utilizado em motores, devido á reação do H_2S com o vapor de água mas também para redução das emissões de anidrido sulfuroso (SO_2) e de anidrido sulfúrico (SO_3) aquando da combustão do biogás (Rasi *et al.*, 2007).

A percentagem relativa de metano aumenta bastante quando o dióxido de carbono é removido do biogás. Ao fazer a remoção do dióxido de carbono há um aumento da riqueza do biogás. A remoção deste composto é também importante para que no processo de combustão do biogás se liberte menos monóxido de carbono (CO) (Carvalho, 2010)

A remoção do vapor de água (H_2O) é importante para impedir a formação de condensações nas tubagens e para reduzir a possibilidade de formação de soluções corrosivas com outros compostos. No armazenamento do biogás a altas pressões a sua remoção é importante para se obterem pontos de condensação mais baixos, evitando condensações e congelamento (Carvalho, 2010).

Os outros compostos que se encontram presentes em concentrações mais baixas, como é o caso dos compostos orgânicos voláteis (COV), devem também ser removidos ou reduzidos ao máximo visto que muitos deles são responsáveis por danos causados em várias componentes dos motores, ambientais e até mesmo de saúde (Carvalho, 2010).

Normalmente o biogás apresenta uma densidade relativa de 0,86. O valor do PCI (poder calorífico inferior) varia entre 21-25 MJ/m³, cerca de 30 a 40% mais baixo que o valor de 37.3 MJ/m³ para o PCI do gás natural (Appels *et al.*, 2008).

Sem qualquer tratamento, o gás produzido só pode ser utilizado no local de produção. Há uma grande necessidade de aumentar o conteúdo energético do biogás, para assim poder ser transportável a distâncias mais longas e de forma a ser economicamente viável. A compressão e

utilização em cilindros de gás ou a introdução na rede também é uma forte finalidade para o biogás, no entanto, este enriquecimento e aumento do potencial de utilização, só pode ser obtido após remoção do dióxido de carbono e contaminantes (Appels *et al.*, 2008). Uma composição típica de biogás, produzido a partir de aterros, digestão anaeróbia e gás natural são mostrados na tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Composição e parâmetros a partir de diferentes fontes de gás (Appels *et al.*, 2008)

Parâmetros	Unidade	Gás de aterro	Biogás de Digestão	Gás natural 1	Gás natural 2
Poder calorífico inferior	MJ.N m ³	16	23	40	31,6
	kWh.N ⁻¹ .m ⁻³	4,4	6,5	11	8,8
	MJ.kg ⁻¹	12,3	20,2	47	38
Densidade	kg.N ⁻¹ .m ⁻³	1,3	1,2	0,84	0,8
Número de metano		>130	>135	70	-
Metano (e variação)	Volt%	45(30-65)	63(53-70)	87(-)	81(-)
Hidrocarbonetos superiores	Volt%	0	0	12	3,5
Hidrogénio	Volt%	0-3	0	0	-
Monóxido de Carbono	Volt%	0	0	0	0
Dióxido de Carbono (e variação)	Volt%	40(15-50)	47(30-50)	1,2(-)	1(-)
Azoto (e variação)	Volt%	15(5-40)	0.2(-)	0,3(-)	14(-)
Oxigénio (e variação)	Volt%	1(0-5)	0(-)	0(-)	0(-)
Sulfureto de Hidrogénio (e variação)	ppm	<100 (0-500)	<1000(0-10 ⁴)	1,5(1-2)	-(-)
Amoníaco	ppm	5	<100	0	-
Total de Cloro (Cl)	mg.N ⁻¹ .m ⁻³	20-200	0-5	0	-

De acordo com a percentagem de metano presente no gás, é determinado o seu poder calorífico. Quanto maior a quantidade de metano no biogás, melhor o seu potencial energético, ou seja, maior o seu poder calorífico.

O número de metano descreve a resistência de gás quando utilizado num motor de combustão. O dióxido de carbono aumenta o número de metano pois é um gás não combustível com uma elevada resistência (Appels *et al.*, 2008).

O biogás contém uma variedade de compostos de enxofre, principalmente de sulfuretos, mas também são detetados vestígios de dissulfuretos e tióis. Especialmente o enxofre oxidado (sulfato e sulfito) é corrosivo com a presença de água. O ácido sulfídrico por si próprio é reativo

com a maioria dos metais, assim sendo, a reatividade é reforçada pela concentração e pressão, a presença de ácido sulfídrico e a temperatura elevada.

Altas concentrações de amoníaco são um problema para os motores a gás, e, normalmente, apenas 100 mg/Nm³ de NH₃ pode ser aceite. A combustão, no entanto, conduz à formação de NO_x.

Todas as unidades de biogás devem estar equipadas com algum tipo de filtro para reduzir a quantidade de partículas finas no gás. Estes filtros, com um tamanho de 2-5 mm de malha, não só removem partículas, mas também reduzem o teor de gotas de água ou a espuma (Appels *et al.*, 2008).

2.9.1.1. Utilização do biogás

O biogás produzido, independentemente da sua qualidade, pode ser utilizado praticamente em todas as aplicações desenvolvidas para o gás natural. Nos países desenvolvidos, o biogás já é utilizado em grande escala para a produção de energia e de calor, no entanto, em alguns países em desenvolvimento pode contribuir para a gestão dos resíduos dos animais (Thu *et al.*, 2012).

O biogás é um combustível excelente para um grande número de aplicações e em última instância pode também ser usado como matéria-prima para a produção de produtos químicos. Há quatro maneiras básicas de utilização do biogás: produção de calor e vapor de água, geração de energia elétrica / co-geração, uso como combustível de veículos e produção de produtos químicos (Appels, *et al.*, 2008).

Em todo o mundo, o biogás é utilizado principalmente em aplicações de produção combinada de calor e energia (CHP). Em vários países da União Europeia iniciaram programas para usar uma parte crescente de biogás no sector dos transportes, sendo esta utilização muito atraente tendo em conta o aumento constante do custo dos combustíveis fósseis. As diferentes vias de utilização encontram-se ilustradas na figura 2.17 (Appels *et al.*, 2008).

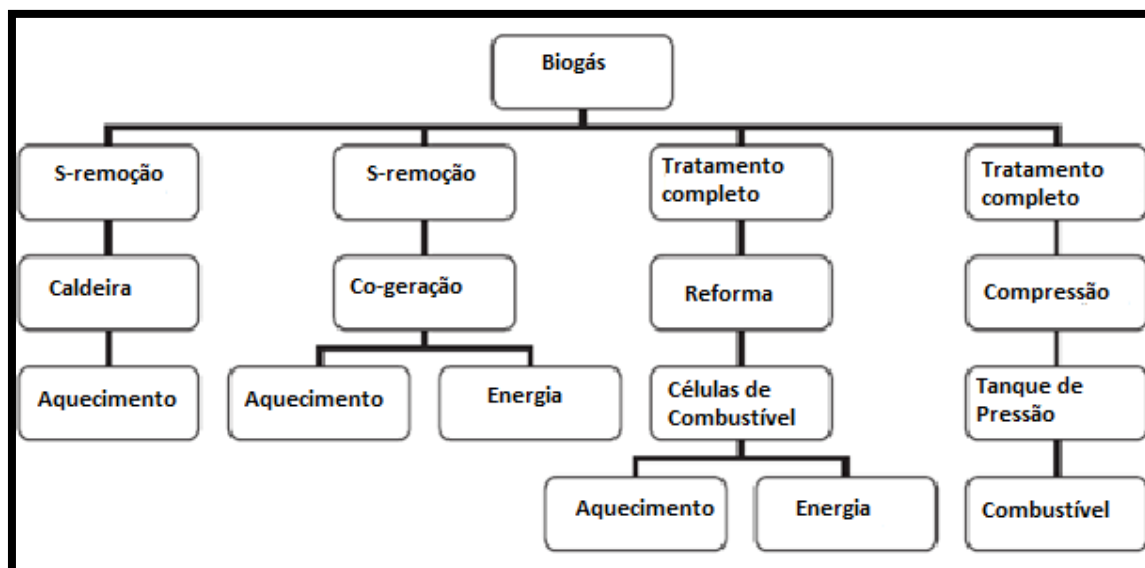


Figura 2.17 - Utilização de biogás (adaptado de Appels *et al.*, 2008)

As caldeiras a gás convencionais podem ser facilmente ajustadas para o biogás, alterando a relação ar-gás. A pressão utilizada tem de estar geralmente compreendida entre 8 e 25 mbar.

O biogás é também o combustível ideal para aplicações de cogeração. Apesar de as turbinas a gás poderem ser usadas (micro-turbinas, 25-100 kW; grandes turbinas, >100 kW), com baixo nível de emissões, eficiências comparáveis aos motores de ignição e baixa manutenção, ainda assim os investimentos são altos. Motores combinados, com, por exemplo, injeção de diesel ($\geq 10\%$) são, embora muito menos económicos, muito populares a escalas não industriais, com boa eficiência de energia (até 40%). As células de combustível são consideradas o futuro para as centrais elétricas de pequena escala, tendo o potencial de atingir uma alta eficiência ($>60\%$) e baixas emissões. Um interesse especial para o biogás é em células de combustível ($>800^{\circ}\text{C}$) onde o dióxido de carbono não inibe o processo eletroquímico, mas serve como um transportador de calor.

Os veículos a gás podem utilizar o biogás como combustível, desde que o biogás seja melhorado para a qualidade do gás natural. No final de 2005 havia mais de 5 milhões de veículos a gás natural no mundo. O número de veículos de transportes públicos movidos a gás, como autocarros e camiões de resíduos tem aumentado consideravelmente. Os veículos pessoais, com o sistema normal de combustível a gasolina, também podem ser convertidos para utilização de gás, sendo apenas equipados com um tanque de gás no compartimento da bagagem. Estes veículos a gás têm vantagens substanciais sobre os veículos equipados com motores a diesel ou a gasolina, uma vez que as emissões de dióxido de carbono são reduzidas em mais de 95%. As emissões de partículas e fuligem são também drasticamente reduzidas.

A injeção de biogás na rede de gás é possível, e vários países da UE propuseram padrões para injeção de biogás melhorado na rede para evitar a contaminação. Assim a Suécia, Suíça, Alemanha e França, fixam limites para o enxofre, o oxigénio, partículas e ponto de orvalho. Esta melhoria do biogás e custos associados superam os custos crescentes dos combustíveis fósseis.

2.9.1.2. Biogás em Portugal

Tal como alguns países, Portugal depende fortemente das importações de energia, sendo a sua necessidade energética elevada. Em 2008, a produção primária de biogás, em Portugal foi de 23ktoe (EurIbserv'ER, 2010). A figura 2.18 mostra a evolução da produção de eletricidade portuguesa a partir de biogás entre 2001 e 2010. Esta fonte de energia renovável apresenta uma taxa de crescimento médio de capacidade instalada de 53,4% entre 2002 e 2009 (Ferreira *et al.*, 2012).

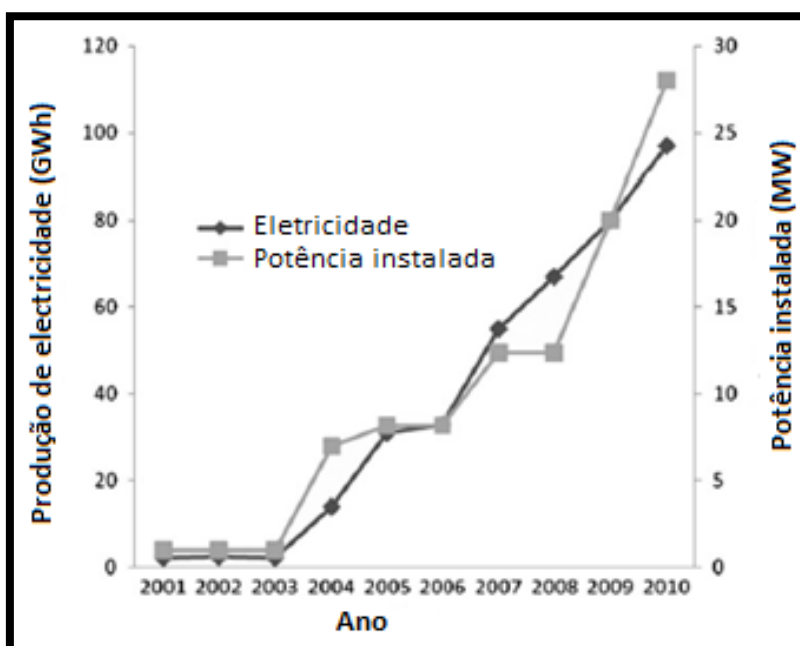


Figura 2.18- Produção de eletricidade a partir de biogás e capacidade instalada acumulada (2001-2010) (adaptado de Ferreira *et al.*, 2012)

Atualmente existe em Portugal cerca de uma centena de sistemas de produção de biogás, na sua maior parte proveniente do tratamento de efluentes agro-pecuários (cerca de 85%) e destas cerca de 85% são suiniculturas e de alguns aterros de grande porte. Este aproveitamento, para além de resolver os problemas de poluição dos efluentes, pode tornar uma exploração agro-pecuária auto-suficiente em termos energéticos.

Apesar do potencial e das metas do Governo o biogás representa atualmente apenas cerca de 0,2% do consumo energético nacional com cerca de 80 GWh produzidos e potência instalada de apenas 21 MW (2009), isto é, 80% abaixo da meta dos 100 MW (Portal das energias renováveis, 2001). Em Portugal são ainda poucas as empresas com estações de tratamento de efluentes com digestão anaeróbia. A sazonalidade da atividade de certas empresas (por exemplo frutas e legumes enlatados) pode ser um fator que dificulte a sua aplicação.

2.9.2. Lama Digerida

Com o aumento de instalações de digestão anaeróbia, haverá um aumento da quantidade da lama digerida produzida e por isso há uma necessidade real de desenvolver mercados para este digerido, garantindo que este recurso seja utilizado de forma otimizada. Caso o digerido cumpra certas normas definidas não é considerado um desperdício, podendo ser assim comercializado para uso benéfico.

2.9.2.1 Digerido para produção de fertilizantes

A agricultura é atualmente a saída principal para este recurso, que é conhecido por conter nutrientes, tais como azoto, fósforo e potássio benéficos para o crescimento das plantas. (Rigby *et al.*, 2011). A lama digerida resultante da digestão anaeróbia tem algumas características indesejáveis, tais como o odor, a viscosidade, a humidade e um teor de sólidos voláteis elevados (Walker *et al.*, 2009), podendo limitar a sua aplicação em solos agrícolas caso não sofram qualquer tipo de tratamento (Abdullahi *et al.*, 2008). Além disso, também pode representar uma fonte de agentes patogénicos, caso a digestão anaeróbia não seja realizada sob condições termófilas (Walker *et al.*, 2009).

Aquando da aplicação do digerido em solos, quando há pouca adsorção pelas plantas (por exemplo, Outono e Inverno) pode ocorrer lixiviação de nutrientes e escoamento para águas subterrâneas e de superfície. O potencial de lixiviação de nutrientes é maior em solos arenosos com baixa capacidade de retenção de água. No entanto este problema pode ser minimizado, evitando a aplicação de digerido (ou quaisquer fertilizantes) em períodos de baixa adsorção das plantas ou precipitação elevada. O digerido deverá ser armazenado até o momento correto para a aplicação. A duração do período de armazenamento necessária dependerá da área geográfica, tipo de solo, chuvas de inverno, rotação de culturas e regulamentações nacionais que regem a aplicação dos digeridos. Os testes de campo realizados ao longo de dois anos, como parte do Canadian Government's Technology Assessment Programme (Programa de Avaliação de

Tecnologia do governo canadense) não mostraram um aumento significativo na lixiviação com digeridos (em comparação com fertilizantes) após a aplicação na Primavera. Em contraste, a aplicação no Outono de digeridos pode dobrar a quantidade de azoto lixiviado, em comparação com os fertilizantes (Lukehurst *et al.*, 2010).

O equipamento utilizado para a aplicação de fertilizantes pode também ser usado para a aplicação do digerido. O digerido deve ser aplicado durante o período de crescimento, a fim de assegurar a sua melhor utilização e aplicado com o tipo de equipamento que assegure uma aplicação uniforme em toda a área. É, portanto, essencial conhecer a composição do digerido bem como o melhor método para a aplicação exata nas culturas em crescimento (Lukehurst *et al.*, 2010).

A adoção das melhores práticas de gestão trará benefícios ambientais diretos do uso dos digeridos como fertilizante. Tais práticas resultarão em menor emissão de gases para a atmosfera, bem como em menor poluição difusa de escoamento superficial e lixiviação. Estes benefícios diretos vão ajudar os governos a cumprir metas de redução de gases de efeito estufa. Outros importantes benefícios ambientais associados à utilização do digerido como fertilizante no lugar de adubos não tratados incluem: redução de odores, melhoria da segurança veterinária e redução de ervas daninhas. A aplicação de digeridos, como fertilizantes, podem apresentar riscos para a saúde de animais e seres humanos. Por esta razão, o uso de digerido é normalmente governado por regras e normas que protegem a saúde animal e humana, bem como a qualidade das colheitas (Lukehurst *et al.*, 2010). O seu efeito ao nível da redução de ervas daninhas irá evitar a necessidade de herbicidas. Apesar de haver um número limitado de estudos, os mesmos indicam que ao utilizar digerido obtido por digestão anaeróbia mesófila este poderá reduzir a viabilidade das sementes de ervas daninhas e também algumas sementes da própria cultura onde o fertilizante é utilizado.

Quando o digerido vem de fontes tais como, resíduos industriais, resíduos sólidos urbanos ou lodo de esgoto, o mesmo pode conter diferentes quantidades de matéria perigosa (biológica, química e física) que poderá representar riscos para os animais e à saúde humana ou causar poluição ambiental (Al seadi *et al.*, 2004). Estes contaminantes podem incluir resíduos de pesticidas e antibióticos, metais pesados e agentes patogénicos de plantas e animais. Este último, pode resultar em novas rotas de patogénicos e a transmissão de doenças entre plantas e os animais, caso o controlo adequado e rigoroso não seja aplicado (Lukehurst *et al.*, 2010).

O digerido pode ser separado em duas frações, a fração líquida com sólidos secos inferiores a 6% e a fração sólida, com diferentes composições de nutrientes (NNFCC, 2010 in Rigby *et al.*, 2011). A fração líquida proveniente do processo anaeróbio apresenta uma diversidade de nutrientes, embora em níveis geralmente reduzidos. Pode ser utilizado como fertilizante líquido em planos de fertilização. Neste último caso, deverão ser tidas em atenção as

características do líquido a espalhar, nomeadamente a quantidade e tamanho das partículas, de modo a não ocorrerem entupimentos nas tubagens e sistemas de aspersão. O líquido é geralmente armazenado e utilizado em terrenos anexos à exploração onde é produzido. Em alternativa, poderão ser implementados locais específicos mais afastados de armazenamento, em lagoas ou tanques, de preferência em pontos estratégicos na região circundante, que permitam o espalhamento eficiente numa área mais vasta de terreno. Os métodos de espalhamento e os períodos de aplicação para o efeito dependem do tipo de cultura em que é aplicado, do estado de crescimento da planta e do tipo de solo. O espalhamento deverá respeitar regras que evitem a lixiviação dos nutrientes para águas subterrâneas ou superficiais e que preservem o ambiente, como já foi dito anteriormente (MADRP, 1997) (Adene, 2003).

A fração sólida, dependendo das suas características, pode ser aplicada diretamente no solo ou caso seja necessário depois de sofrer um tratamento final. Uma alternativa possível ao tratamento da fração sólida é a compostagem no sentido de obter um produto final na forma de composto. A compostagem é um processo bio-oxidativo controlado, que em condições adequadas de humidade, produz a degradação de materiais heterogêneos por ação de uma flora microbiana variada. Durante a compostagem os microrganismos degradam aerobicamente parte da fração orgânica a dióxido de carbono, água e sais minerais e outra parte sofre um processo de humificação resultando num composto estável. Uma vez que os responsáveis pelo desenvolvimento das reações que ocorrem durante o processo de compostagem são microrganismos, as condições a controlar devem ser aquelas que influenciam a sua atividade, tais como a temperatura, o arejamento, a humidade, o pH e a razão carbono/azoto (C/N).

A compostagem pode ocorrer tanto em regiões de temperatura termófila (45 a 85°C) como mesófilas (25 a 43°C). Acima dos 65°C a atividade microbiológica cai e o ciclo de compostagem fica mais longo, uma vez que o calor limita as populações aptas, havendo um decréscimo da atividade biológica. Sendo a compostagem um processo aeróbio, o fornecimento de ar é vital à atividade microbiana, pois os microrganismos têm necessidade de O₂ para oxidar a matéria orgânica. Durante o processo, a procura de O₂ pode ser bastante elevada e a falta deste elemento pode limitar a atividade microbiana e prolongar o ciclo de compostagem. O arejamento é, portanto, essencial para a compostagem rápida e eficiente. Os níveis de pH muito altos ou muito baixos reduzem ou até inibem a atividade microbiana. De qualquer forma, e principalmente se a relação C:N da mistura for conveniente, o pH geralmente não é um fator crítico da compostagem (Fernandes *et al.*, Sem data). O teor de azoto elevado no digerido é muito útil no processo de compostagem, no entanto, se for demasiado alto pode ser necessário adicionar agentes para aumentar a relação C:N, tais como lascas de madeira, serradura ou palha. Isto também é necessário para aumentar a permeabilidade ao ar durante o processo (Evans, 2009 in Rigby *et al.*, 2011). Ao controlar estes parâmetros, evita-se o desenvolvimento de processos indesejados, tais

como maus cheiros e a não obtenção total de higienização e a estabilização dos materiais (Kustra, 2010).

A entrada de matéria orgânica no solo desempenha um papel importante na produtividade da terra arável, uma vez que fornece nutrientes, através da decomposição e por manter a fertilidade dos mesmos. Os benefícios de uma adubação equilibrada, utilizando a alteração orgânica (por exemplo, resíduos de colheita, estrume, composto) na manutenção do nível de matéria orgânica nos solos, tem sido cada vez mais enfatizada (Miller *et al.*, 1995). Ao mesmo tempo, nas últimas décadas, o uso de resíduos orgânicos para a produção de fertilizantes orgânicos, com o objetivo de reduzir a descarga em aterros sanitários, tem crescido muito. A reciclagem de resíduos orgânicos ajuda a manter os níveis dos nutrientes do solo, estimulando vários aspetos da fertilidade do solo.

A utilização eficiente e conveniente de fertilizantes orgânicos na agricultura provenientes de resíduos orgânicos requer um conhecimento mais aprofundado, tanto em termos de qualidade e valor do próprio fertilizante (Rowell *et al.*, 2001). Só desta forma será possível apoiar a produção agrícola e proteger o meio ambiente, economizando os recursos do solo (Mamo *et al.*, 1999).

2.9.2.2. Lama digerida para produção de Biocarvão

O biocarvão é composto por carbono pirogénico preto, o qual tem atraído cada vez mais atenção tanto em áreas políticas como académicas. A produção de biocarvão é realizada após um tratamento térmico, nomeadamente por pirólise. A pirólise é um processo onde a matéria orgânica é decomposta após ser submetida a condições de altas temperaturas e num ambiente desprovido de oxigénio. Nesta dissertação em específico, o produto utilizado para a produção do biocarvão é a fração sólida resultante da digestão anaeróbia.

Uma série de estudos têm sugerido que a aplicação de biocarvão como fertilizante poderá efetivamente sequestrar carbono nos solos e assim, mitigar o aquecimento global. Quando o biocarvão é aplicado nos solos, pode também apresentar outras potenciais vantagens, incluindo a fertilidade do solo e produtividade das culturas, aumentando também os nutrientes do solo, a retenção de água e a redução de emissões de gases efeitos de estufa oriundos dos solos (Verheijen *et al.*, 2009). Para além da sua fixação de carbono e aplicações para melhoramento do solo, os estudos realizados também indicaram o potencial do biocarvão para ser usado como um adsorvente de baixo custo, de compostos químicos e armazenamento de alguns poluentes ambientais mais comuns. Tem sido também demonstrado que o biocarvão feito a partir de uma variedade de fontes, tem uma capacidade de absorção forte para os diferentes tipos de pesticidas e outros contaminantes orgânicos (Chen *et al.*, 2009; Kasozi *et al.*, 2010). Além da capacidade de adsorção de compostos orgânicos o biocarvão também pode ser importante na remoção de

contaminantes metálicos a partir de água contaminada (Cao *et al.*, 2009). Poucos estudos têm investigado a capacidade do biocarvão para remover nutrientes a partir da água, particularmente no que diz respeito ao fosfato. Se o biocarvão pudesse ser utilizado como adsorvente para recuperar os nutrientes da água, tais como o fosfato, não haveria necessidade de regenerar o biocarvão exausto, pois poderia ser aplicado diretamente em campos agrícolas como fertilizante de liberação lenta, melhorando a fertilidade do solo (Yao *et al.*, 2011).

Embora quase todas as biomassas possam ser convertidas em biocarvão através de pirólise térmica, uma análise realizada sugeriu que é ambientalmente e financeiramente mais viável a produção de biocarvão a partir de biomassa de resíduos. (Roberts *et al.*, 2010). Neste sentido, os resíduos como bagaço de cana e ou outros resíduos agrícolas, lamas de esgotos e resíduos de indústrias alimentares têm sido propostos como matéria-prima para fazer bons biocarvões (Cao *et al.*, 2010; Valix *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2003; Yuan *et al.*, 2011). No entanto, as aplicações e funções desses biocarvões são altamente dependentes das suas propriedades físico-químicas (composição elementar, carga de superfície e área de superfície) (Cao *et al.*, 2010). Podendo ser o biocarvão produzido a partir de diversas fontes de resíduos sob diferentes condições de processamento, é muito importante caracterizar as suas propriedades físico-químicas, antes da sua utilização.

Considerando as duas principais aplicações dos biocarvões, como fertilizantes e como adsorventes, existem poucos exemplos disponíveis na literatura produzidos a partir de matéria-prima agroalimentar. No entanto, para haver meio de comparação e demonstrar as qualidades do biocarvão produzido a partir de digestão anaeróbia serão também descritos exemplos com outro tipo de matéria-prima para além das matérias-primas agroalimentares. A tabela 2.6 demonstra as matérias utilizadas, bem como as suas possíveis aplicações.

Tabela 2.6 – Tipos de resíduos e sua aplicação

Tipo de Resíduo	Aplicação
Beterraba sacarina	Adsorvente
Bagaço de cana	Fertilizante
Resíduos alimentares	Adsorvente
Casca de palma	Adsorvente
Casca de eucalipto	Adsorvente
Resíduos animais	Adsorvente
Casca de laranja	Fertilizante
Madeira residual	Fertilizante
Lamas de tratamento de esgotos	Fertilizante
Palha de trigo	Fertilizante

2.9.2.2.1. Produção de biocarvão com resíduos de beterraba sacarina

Os resíduos de beterraba sacarina são subprodutos da produção de açúcar de beterraba. Estes resíduos muitas vezes são descartados em aterros ou com aplicação direta em terrenos. No entanto, foi demonstrado que estes resíduos podem ser digeridos anaerobiamente para gerar bioenergia (biogás) (Liu *et al.*, 2008). Embora esta prática possa reduzir o volume dos resíduos da beterraba sacarina, a eliminação de materiais residuais a partir de digestão anaeróbia ainda apresenta significativos problemas económicos e ambientais.

Num estudo realizado por Yao *et al.*, (2011), foram feitos biocarvões a partir de resíduos de beterraba, sendo comparados resíduos não digeridos com resíduos digeridos anaerobiamente, tendo ambos sido submetidos a uma pirólise lenta a 600°C.

Os resíduos de beterraba sacarina em bruto e resíduos de beterraba sacarina anaerobiamente digeridos foram obtidos na American Crystal Sugar Company (Eats Grand Forks, MN). Para a digestão anaeróbia dos resíduos a uma temperatura termófila, de 55°C foi utilizado um digestor de duas fases. A primeira fase corresponde a um digestor sem mistura de sólidos sendo os componentes lixiviados facilmente solúveis digeridos na segunda fase. Os digeridos utilizados para este estudo foram recolhidos a partir do fundo do recipiente da primeira fase. Ambos os resíduos foram enxaguados com água e secos em estufa a 80°C. Os materiais sofreram uma pirólise lenta em que o forno foi programado para subir a temperatura da câmara interna a uma velocidade de 10°C/min até atingir a temperatura de pico de 600°C, permanecendo nesta durante 2 horas. Do processo de pirólise resultaram três frações, gás não condensável, bio-óleo e biocarvão. O biocarvão produzido foi esmagado e o tamanho utilizado nos ensaios foi de cerca de 0,5 a 1 mm (Yao *et al.*, 2011).

Tendo em conta o peso, foi produzido mais biocarvão a partir de resíduos beterraba obtidos por digestão anaeróbia do que a partir de resíduos de beterraba não digeridos (figura 2.19). As taxas de produção de biocarvão produzido de materiais digeridos e não digeridos foram 45,5% e 36,3%, respetivamente. A produção de biocarvão aumentou com a pirólise lenta, no entanto esta foi acompanhada pela produção diminuída de bio-óleo. A quantidade de gases não-condensáveis extraídos dos materiais digeridos (43.6%) foi menor do que a dos materiais não digeridos (51.2%). Estes resultados sugerem que tanto o material digerido como o não digerido, podem ser usados como matéria-prima para a produção de biocarvão e bioenergia adicional (bio-óleo e gases não condensáveis) (Yao *et al.*, 2011).

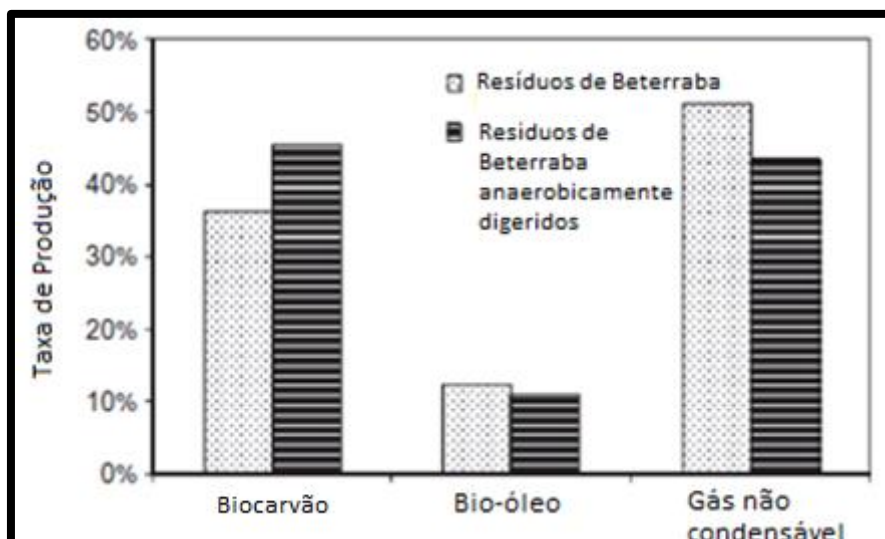


Figura 2.19 - Produtos obtidos por pirólise lenta a partir de beterraba sacarina digerida e não digerida (Yao *et al.*, 2011)

A análise elementar do material da matéria-prima mostrou que ambos possuíam um elevado teor de oxigénio seguido de carbono em que para o resíduo digerido o teor em C foi de 34% e ligeiramente superior para os resíduos não digeridos (tabela 2.7). Estes factos confirmam que ambos os resíduos podem ser usados para a produção de biocarvão. É de notar que, após digestão anaeróbia, a maioria dos elementos inorgânicos aumentou, exceto o potássio. Após a conversão em biocarvão, o teor de carbono no biocarvão de resíduos de beterraba digeridos anaerobiamente (30,81%) foi ligeiramente menor que os anteriores, mas o teor de carbono no biocarvão de resíduos de beterraba não digeridos aumentou dramaticamente para valores superiores a 51% (tabela 2.7).

Tabela 2.7 - Análise elementar de beterraba em bruto e beterraba digerida, e seus biocarvões associados (%) (Yao *et al.*, 2011)

Amostra	C	H	O	N	P	S	Ca	Mg	K	Fe	Al	Zn
Resíduo digerido	33.94	4.53	46.89	2.35	0.34	0.28	9.68	1.20	0.79	-	-	-
Resíduo em bruto	36.06	3.43	55.82	1.23	0.16	0.09	1.80	0.53	0.88	-	-	-
Biocarvão de resíduos de Beterraba anaerobiamente digeridos	30.81	1.38	39.87	2.74	2.18	0.46	9.78	9.79	1.97	0.75	0.24	0.03
Biocarvão de resíduos de Beterraba	50.78	2.08	36.70	1.83	0.35	0.05	4.41	1.53	1.04	0.59	0.64	-

Os teores de hidrogénio e azoto nos dois biocarvões foram semelhantes entre si, considerando a matéria-prima e o seu respetivo biocarvão (tabela 2.7). Ambos os biocarvões apresentam teores de fósforo, cálcio e magnésio superiores aos da matéria-prima, sendo maiores no biocarvão de resíduos digeridos. O biocarvão de resíduos de beterraba digeridos anaerobiamente tinha um nível surpreendentemente elevado de magnésio de 9.79% o que é cerca de 6 vezes mais do que no biocarvão de resíduos de beterraba não digerido. Estes resultados sugerem que o biocarvão de resíduos de beterraba digerido pode, quando aplicado aos solos, fornecer uma fonte mais concentrada de nutrientes para as culturas (Yao *et al.*, 2011).

O potencial Zeta do biocarvão de resíduos de beterraba não digerido (-54,23 mV) e biocarvão de resíduos de beterraba digeridos (- 18,11 mV) foram ambos negativos (tabela 2.8), confirmando que os dois biocarvões são carregados negativamente. O biocarvão de resíduos de beterraba não digerido teve um valor mais baixo no que diz respeito ao potencial Zeta comparando com o biocarvão de resíduos de beterraba digerido, isso indica que pode ser mais difícil para biocarvão não digerido adsorver fosfato.

Tabela 2.8 – Sumário físico-químico das propriedades do biocarvão (Adaptado de Yao *et al.*, 2011)

Amostra	pH	Potencial Zeta (mV)	Área de superfície (m ² .g ⁻¹)	
			N ₂	CO ₂
Biocarvão de resíduos de Beterraba anaerobiamente digeridos	9,95	-18,11	336,0	449,0
Biocarvão de resíduos de Beterraba	9,45	-54,23	2,6	351

As amostras de biocarvões apresentaram um pH alcalino (9,45 e 9,95 para o biocarvão não digerido e digeridos, respetivamente (tabela 2.8) sugerindo o seu potencial para serem utilizados para aplicações com vista a reduzir a acidez do solo (Verheijen *et al.*, 2009). A área superficial do biocarvão de resíduos de beterraba digerido é comparável ao de muitos carvões comerciais e adsorventes (Chomaa *et al.*, 2006). Porque a área de superfície é um dos fatores mais importantes que controlam a capacidade de um material para adsorver compostos químicos, estes biocarvões podem ser úteis para o tratamento de água ou de recuperação ambiental (Yao *et al.*, 2011).

Tanto o carvão comercial (CC) como o biocarvão de resíduos não digeridos mostraram uma remoção de fosfato muito baixa (figura 2.20) (Eberhardt *et al.*, 2006; Krishnan *et al.*, 2008). Apesar das medições do potencial zeta mostrarem que a superfície do biocarvão de resíduos digeridos ser também carregada negativamente, o mesmo demonstrou a maior taxa de remoção

de fosfato, 73%, muito mais elevada do que as taxas de remoção de todos os outros adsorventes testados. A modificação dos diversos carvões por impregnação de hidróxido férrico fez aumentar a remoção de fosfato para o carvão comercial e para o biocarvão de resíduos de beterraba não digerido. No entanto, a modificação da superfície do biocarvão de resíduos de beterraba digeridos com ferro, reduziu drasticamente a taxa de remoção de fosfato de cerca de 73% para 22% (Yao *et al.*, 2011).

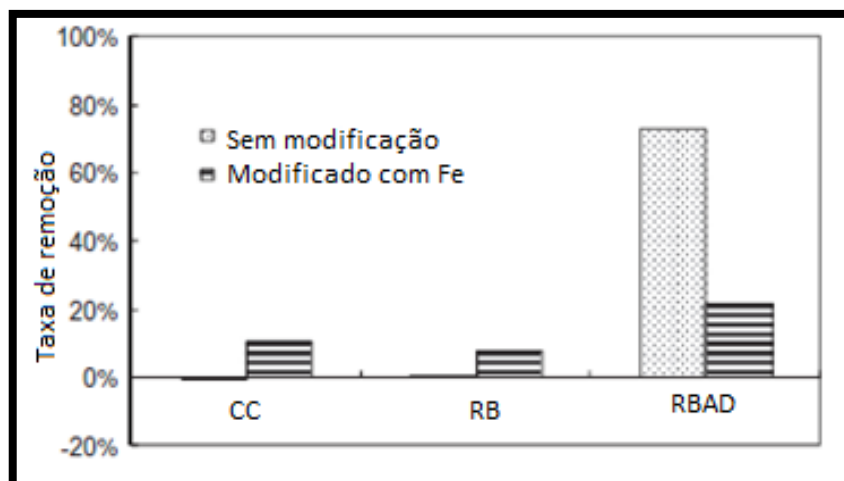


Figura 2.20 - Comparação da remoção de fosfato com diferentes adsorventes (Yao *et al.*, 2011)

Legenda:

- CC – Carvão comercial
- RB – Resíduos de Beterraba
- RBAD – Resíduos de Beterraba anaerobiamente digeridos

Esta avaliação preliminar sugere que o biocarvão de resíduos de beterraba digeridos poderia ser utilizado como adsorvente de baixo custo, eficaz para remover o fosfato em solução aquosa sem qualquer modificação.

2.9.2.2.2. Produção de biocarvão com bagaço de cana

O bagaço de cana é um material derivado da cana-de-açúcar depois de se extrair o caldo da cana. Como outros resíduos agrícolas, o bagaço é uma biomassa rica em carbono, muito abundante e adequados para a produção de biocombustíveis ou biocarvão. Vários estudos têm sido conduzidos para explorar o potencial de produção de biocombustível a partir do bagaço através de pirólise (Mothe *et al.*, 2009), mas pouca atenção tem sido dada à produção de

biocombustível a partir do bagaço utilizando na digestão anaeróbia ou o uso possíveis dos seus resíduos. Mais de 850.000 toneladas de bagaço gerado na Flórida, nos Estados Unidos ou são queimados diretamente como combustível em centrais de açúcar ou depositados em aterros (Burnham *et al.*, 2010 in Inyang *et al.*, 2010).

O bagaço é um material lenhocelulósico complexo que consiste essencialmente em 50% de celulose, 25% de hemicelulose e 25% de lenhina, (Pandey *et al.*, 2000). Embora a digestão anaeróbia do bagaço possa ser uma fonte adicional de biocombustível (Osman *et al.*, 2006) a digestão anaeróbia de materiais lenhocelulósicos como este implica taxas de carga orgânica baixas, longos tempos de retenção de sólidos e eficiências de conversão baixas (Kivaisi *et al.*, 1995). Para superar estes desafios têm sugerido que a utilização de alguns pré-tratamentos para melhorar a digestão anaeróbia do bagaço de cana (Amjed *et al.*, 1992).

Tradicionalmente, os resíduos obtidos a partir de digestão anaeróbica são aplicados como fertilizantes para solos. Mas as preocupações crescentes sobre o potencial de contaminação da cadeia alimentar por elementos tóxicos exigiram métodos alternativos de reciclagem dos produtos digeridos (Tyagi *et al.*, 1988 in Inyang *et al.*, 2010). A pirólise de resíduo de bagaço anaerobiamente digeridos para produzir biocarvão tem sido proposto como um produto vantajoso (Sialve *et al.*, 2009).

Inyang *et al.*, 2010, num estudo recente, explorou a produção de biocarvão por pirólise térmica a partir dos resíduos do bagaço de cana após sofrerem digestão anaeróbia (Inyang *et al.*, 2010). A digestão anaeróbia foi realizada para gerar metano e possivelmente melhorar as propriedades dos restantes materiais para a produção de biocarvão. Duas matérias-primas foram utilizadas no estudo da pirólise: bagaço bruto e resíduos obtidos a partir do bagaço digerido anaerobiamente. O material de bagaço de cana, obteve-se a partir da Florida Crystals, Okeelanta, tendo o mesmo uma dimensão entre 0,5 a 1 mm. Antes da digestão anaeróbia o bagaço de cana foi seco numa estufa a cerca de 105°C durante 24 horas. Foi utilizado um digestor anaeróbio em condições termófilas (55°C) em que o bagaço foi misturado com rochas vulcânicas porosas (25mm diâmetro) (figura 2.21). Este ensaio em descontínuo foi acompanhado pela medição do pH e pelo volume do biogás produzido durante toda a experiência. A digestão foi considerada completa, após não haver produção de gás assinalada.

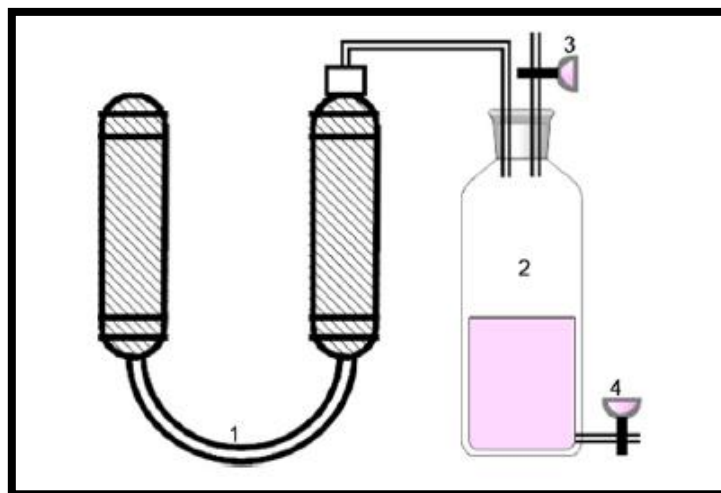


Figura 2.21 - Esquemática do conjunto experimental para a digestão anaeróbia (1) medidor de gás, (2) digestor anaeróbio, (3) amostrador de gás, e (4) válvula de drenagem (Inyang *et al.*, 2010)

O resíduo seco foi utilizado para a produção de biocarvão. Tanto o bagaço bruto como o bagaço digerido foram convertidos em biocarvão utilizando pirólise a 600°C, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min e mantida a temperatura de pico durante 1,5 horas. O biocarvão produzido foi esmagado e o tamanho utilizado nas experiências foi de cerca de 0,5 a 1 mm.

O rendimento total de metano a partir da digestão anaeróbica de bagaço de cana foi de cerca de 84,75 L.kg⁻¹ de sólidos voláteis no final de 40 dias (figura 2.22). Baixos rendimentos de metano a partir da digestão de bagaços não tratados foram relatados por Osman *et al.*, (2006) com um total de produção biogás de 0,02 L.kg⁻¹ de sólidos voláteis (inclui metano e dióxido de carbono).

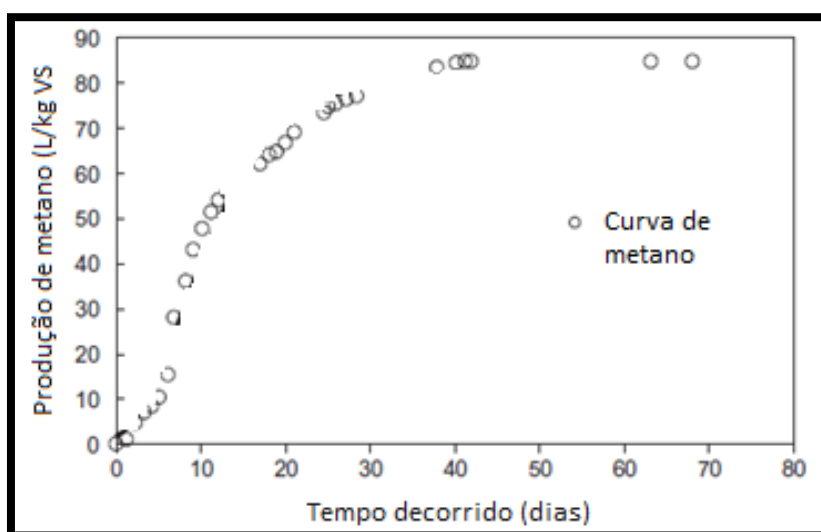


Figura 2.22 - Evolução da produção de metano durante a digestão anaeróbica de bagaço de cana (Inyang *et al.*, 2010)

A produção de metano foi muito menor a partir de digestão anaeróbia do bagaço do que de outras matérias-primas, tais como de beterraba sacarina (Koppar *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2008). Isto pode ser atribuído devido à estrutura cristalina da celulose de bagaço, a qual, geralmente, tem uma baixa biodegradabilidade. O baixo rendimento de metano a partir de bagaço de cana, neste estudo, em comparação com outros materiais utilizados como matéria-prima pode também ser atribuído à inibição do pH do processo de digestão. Durante a digestão anaeróbia do bagaço de cana, o pH no digester aumentou de 7,6 para 9,4, que foi superior ao valor ótimo de 7,0 a 7,5.

A quantidade de biocarvão produzido a partir da pirólise do resíduo de bagaço de cana digerido e bagaço de cana não digerido foi semelhante com eficiência de 18% e 23% do peso seco inicial, respectivamente (figura 2.23). Geralmente, a diminuição da formação de carvão durante a volatilização da biomassa é acompanhada por aumento do rendimento de bio-óleo (Demirbas *et al.*, 2006). As taxas de produção de biocombustíveis (isto é, bio-óleo e de gás não condensável) após a pirólise de resíduos de bagaço digerido e não digerido foram de 82% e de 77%, respectivamente, o que sugere que uma quantidade substancial de biocombustíveis pode ainda ser extraídos a partir do resíduo do bagaço digerido através de pirólise. Estes resultados indicam então que a utilização de bagaço digerido como matéria-prima para a produção de biocarvão e produção de bio-óleo é viável (Inyang *et al.*, 2010).

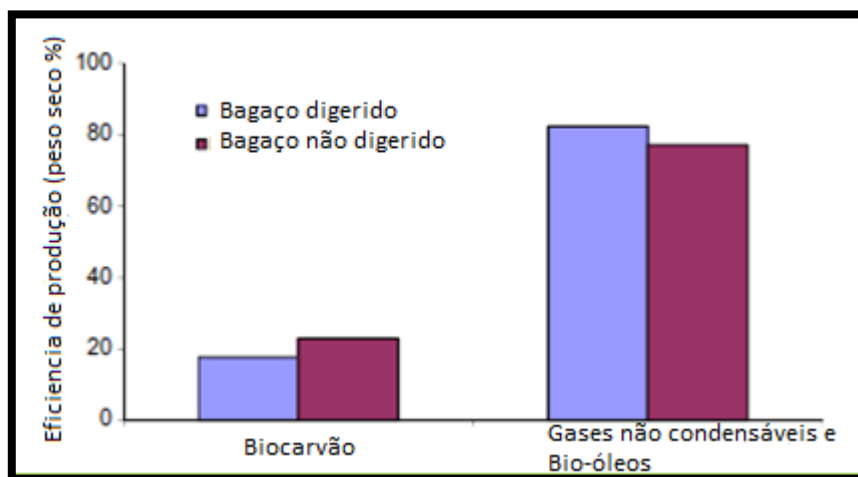


Figura 2.23 - Produção de biocarvão e combustível a partir de bagaço de cana digerido e não digerido via pirólise (Adaptado de Inyang *et al.*, 2010)

Como já foi dito anteriormente, o biocarvão pode ser utilizado como um condicionador do solo para melhorar a qualidade do solo, que devido à sua natureza refratária, também sequestra carbono durante longos períodos de tempo e ainda é adsorvente de baixo custo (Cao *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2009 in Inyang *et al.*, 2010).

A caracterização do biocarvão de bagaço digerido e não digerido, revelou que a digestão anaeróbia teve um efeito significativo sobre as propriedades físico-químicas (tabela 2.9). A medição de pH do biocarvão de bagaço digerido foi mais elevada que para o biocarvão de bagaço não digerido podendo esta facto ser atribuído a possibilidade de digestão anaeróbia concentrar espécies catiónicas recalcitrantes (Pb, Cd, Zn, Cr, Cu, Ni), bem como cationes permutáveis (Ca, Mg, Na) para o resíduo (Gu *et al.*, 2004; Hanay *et al.*, 2008). O biocarvão de bagaço digerido teve também um mais baixo potencial zeta apresentando-se a carga de superfície do biocarvão de bagaço digerido mais negativa. Para um potencial zeta mais baixo, pode existir uma maior dificuldade em adsorver certo tipo de compostos químicos. As medidas da capacidade de troca catiónica (CEC, cation exchange capacity) e da capacidade de troca aniónica (AEC, anion exchange capacity) para o biocarvão de bagaço digerido foram de 14.30 cmol.kg⁻¹ e 11.19 cmol.Kg⁻¹, respetivamente, sendo estes superiores ao resultado para o biocarvão não digerido. A comparação das propriedades físico-químicas do biocarvão a partir de bagaço digerido anaerobiamente em comparação com o bagaço em bruto, indicou que o primeiro tem características mais desejáveis para o melhoramento do solo, recuperação de contaminantes ou de tratamento de água.

Tabela 2.9 – Sumário das propriedades físico-químicas do biocarvão (Inyang *et al.*, 2010)

Amostra	pH	Potencial Zeta (mV)	Área de Superfície (m ² .g ⁻¹)	CEC (cmol.kg ⁻¹)	AEC (cmol.kg ⁻¹)
Bagaço digerido	10,9	-61,7	17,66	14,30	11,19
Bagaço não digerido	7,7	-28,1	14,07	4,19	6,64

Legenda:

- CEC - cation exchange capacity (capacidade de troca catiónica)
- AEC - anion exchange capacity (capacidade de troca aniónica)

2.9.2.2.4. Produção de biocarvão com co-digestão de resíduos alimentares, casca de palma e eucalipto

A indústria têxtil de tingimento consome grandes quantidades de água e produz grandes volumes de águas residuais provenientes de diferentes etapas dos processos de tingimento e acabamento. As águas residuais de impressão e unidades de tingimento são muitas vezes ricas em cores. A presença mesmo de concentrações muito baixas de corantes no efluente é muito visível e indesejável, possuindo também substâncias químicas nocivas. Assim, antes do lançamento dos efluentes contendo corantes no meio ambiente é necessário estes serem tratados adequadamente. Entre as tecnologias de descoloramento biológicas, físicas e químicas disponíveis, a técnica mais eficaz e atrativa é a física para o tratamento de águas residuais contaminadas com corantes (Aksu, 2005).

A adsorção normalmente é realizada utilizando carvão comercial, que são eficazes para a remoção de corantes a partir de águas residuais. Assim, o consumo mundial de carvão é cada vez maior devido à sua aplicação no controle da poluição (Yuan *et al.*, 2011). Muitas vezes a sua utilização é limitada devido ao elevado custo associado com a sua produção, em que as matérias-primas não renováveis são relativamente caras (Martin *et al.*, 2003). Esta limitação tem estimulado a pesquisa por alternativas de baixo custo e adsorventes de baixo custo e assim o biocarvão volta a ser uma alternativa.

O biocarvão produzido a partir de resíduos de digestão anaeróbia (BC-R), casca de palma (BC-P) e eucalipto (BC-E) foram estudados quanto ao seu potencial de adsorção do corante catiónico de azul metileno (AM) com vista à sua remoção (Aksu, 2005).

A biomassa de resíduos sólidos de eucalipto e da casca de palma foram obtidos a partir de um jardim na China e os resíduos de digestão anaeróbia foram obtidos a partir de um digestor de média escala para co-digestão de resíduos de alimentos. Todos os resíduos orgânicos sólidos foram peneirados para menos de 50 mm e, em seguida, carbonizados sob condições limitadas oxigénio num forno rotativo caseiro de gama média a cerca de 200°C. A temperatura foi depois aumentada a uma taxa de cerca de 5°C/min até aos 400°C permanecendo a esta temperatura durante 30 min. Antes da análise, as amostras foram secas a cerca de 105°C.

A composição química e física dos biocarvões são apresentados na tabela 2.10. O carbono foi o principal constituinte de BC-R, BC-P e BC-E, o que indica que os adsorventes tinham uma natureza carbonácea. As áreas de superfície de BC-R, BC-P e BC-E, foram 7,60, 2,46, e 10,35 m².g⁻¹, respetivamente.

Tabela 2.10 – Composição elementar e parâmetros físicos dos biocarvões

Biocarvão	Composição elementar (%)	Área de Superfície ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume dos Microporos ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Largura média dos poros (nm)
BC-R	C: 63,50; H:5,28; O: 18,10; N:0,94; S: 0,065	7,60	0,013	6,70
BC-P	C:68,90; H:5,38; O: 20,80; N:0,88; S:1,52	2,46	0,0029	4,75
BC-E	C: 77,80; H:5,38; O:18,30; N:0,41; S:0,056	10,35	0,0059	2,29

As eficiências de remoção de azul metileno com uma concentração inicial de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ a 30°C e concentrações crescentes de BC-R, BC-P e BC-E são apresentadas na figura 2.24.

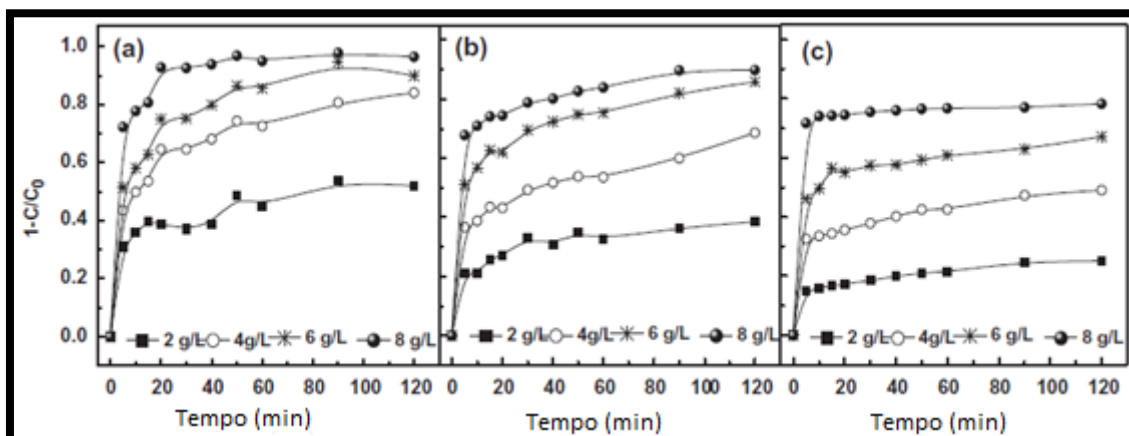


Figura 2.24 - Efeitos da dose de biocarvão na remoção de AM: (a) BC-R, (b) BC-P, (c) BC-E

A eficiência de remoção de azul metileno aumentou com o aumento da dose de biocarvão para uma concentração de azul metileno constante. Para BC-R, a eficiência de remoção foi de 51,9% para doses de biocarvão de $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e de 96,4% para doses de biocarvão de $8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ao fim de 120 minutos. Para BC-P e BC-E, uma tendência similar foi observada para a eficiência de remoção a partir de uma solução aquosa e a eficiência de remoção aumentou de 38,5% para 89,8% para o BC-P e de 25,1% para 79,3% o BC-E. Assim sendo, a dose apropriada para o biocarvão pode ser de $8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Sun *et al.*, 2013). O aumento na eficiência de remoção com a concentração de biocarvão pode ser atribuído ao aumento da superfície de adsorção disponível e uma maior

disponibilidade de sítios de adsorção. A eficiência da remoção de azul metileno foi menor para o BC-E do que para o BC-R e BC-P, a qual pode ser atribuída à influência do tamanho dos poros de BC-E e da dimensão molecular do corante azul metileno. A largura média dos poros é de 2.29nm para o BC-E, tamanho que está perto das dimensões moleculares do corante (largura, 1.43nm; profundidade, 0.61nm; espessura, 0.40nm (Pelekani *et al.*, 2000).

O efeito da temperatura sobre a capacidade de adsorção do biocarvão para o corante azul metileno foi investigado às temperaturas de 30, 40 e 50°C. Como se pode observar na figura 2.25, o efeito da temperatura sobre o desempenho de adsorção de azul metileno foi diferente para os vários biocarvões. Para BC-R, não existe efeito observável da variação da temperatura sobre a adsorção do azul metileno. Quanto ao BC-E, a temperatura tem um efeito ligeiro sobre o desempenho de adsorção, quando a temperatura aumentou de 30°C para 40°C, embora o aumento para 50°C, o efeito foi insignificante (Sun *et al.*, 2013).

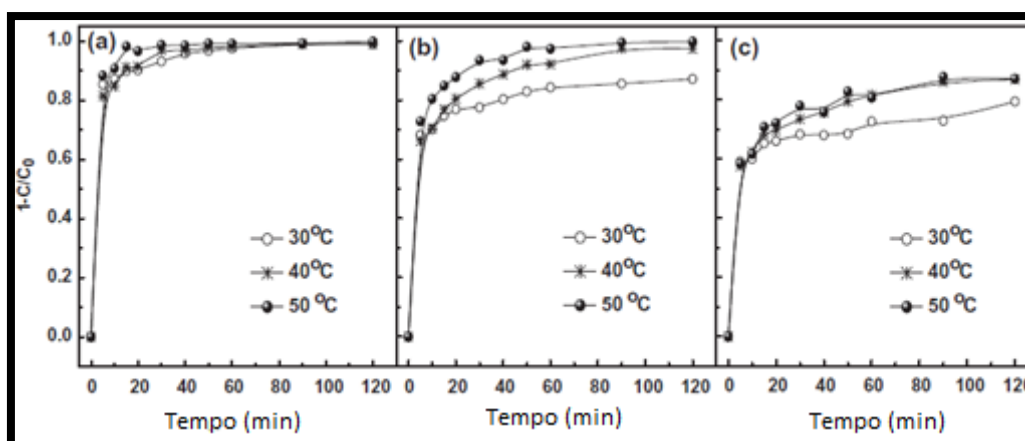


Figura 2.25 - Efeitos da temperatura na eficiência de remoção de AM: (a) BC-R, (b) BC-P e (c) BC-E

Comparando todas as condições, verifica-se que o desempenho de adsorção do corante azul metileno é máximo para 50°C para todos os carvões, o que indica que temperaturas mais elevadas podem apresentar um impacto positivo na remoção do corante. Esta conclusão deverá resultar do aumento da taxa de difusão do corante com o aumento da temperatura. O melhor resultado foi novamente para BC-R podendo ser atribuído ao maior tamanho de poro e a sua maior densidade (Aksu *et al.*, 2008).

O efeito do pH na solução de remoção azul metileno é mostrado na figura 2.26. O pH não apresentou efeito significativo sobre a eficiência de remoção de azul metileno pelos BC-R e BC-P. Com o pH da solução variando de 5,0 a 9,0 durante 120 min, a eficiência de remoção foram entre 99,4% e 99,9% para o BC-R e 99,3% e 99,7% para o BC-P. Quanto a BC-E, a eficiência de remoção diminuiu ligeiramente no intervalo do pH 5 para 9. A eficiência da remoção de azul metileno geralmente aumenta à medida que o pH aumenta (Kavitha *et al.*, 2007).

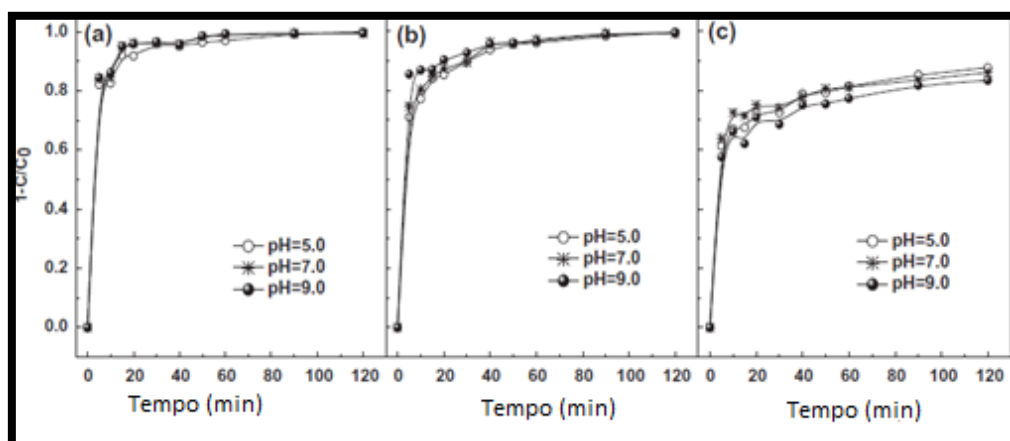


Figura 2.26 - Efeito do pH na eficiência de remoção de AM: (a) BC-R, (b) BC-P e (c) BC-E

Em suma, o parâmetro que teve um efeito significativo na remoção do corante catiónico azul metileno foi a temperatura e a ordem da eficiência de remoção sob as mesmas condições foi: BC-R, em seguida BC-P e por fim BC-E.

2.9.2.2.5. Produção de biocarvão a partir de resíduos animais e beterraba sacarina

Os metais pesados representam um risco para a saúde pública devido à sua natureza tóxica, não-biodegradabilidade e ocorrência generalizada em ambientes naturais. Eles são introduzidos principalmente para o meio ambiente a partir de fontes pontuais, como as descargas de mineração, baterias e indústrias de papel. O chumbo, o cobre, o cádmio e o níquel são alguns dos metais pesados mais tóxicos e cancerígenos que podem causar problemas ambientais e de saúde graves.

Muitos métodos têm sido desenvolvidos para lidar com os regulamentos ambientais rígidos que exigem a remoção de compostos de metais pesados a partir de águas residuais. Tecnologias de tratamento de água tradicionais, tais como filtração por membrana foram mostradas eficazes na redução das concentrações de metais pesados (Akbal *et al.*, 2011; Boudrahem *et al.*, 2011; Malamis *et al.*, 2011). A maioria dessas tecnologias estão associados com custos de operação elevados e / ou problemas de eliminação das lamas (Sud *et al.*, 2008). Estas desvantagens têm aumentado a necessidade de desenvolvimento de tecnologias de tratamento de água residual alternativa de baixo custo para metais pesados. O biocarvão tem sido novamente

sugerido como um potencial candidato para satisfazer esta necessidade de remoção de metais tóxicos de águas residuais (Demirbas 2008, 2009).

Um estudo realizado por Inyang *et al.*, (2012) teve como objetivo determinar se o biocarvão produzido a partir de resíduos animais (BRAD) e de beterraba sacarina (BRBD) digeridos anaerobiamente, poderiam ser usados como absorventes eficazes na remoção de metais pesados da água. Ambos os materiais foram anaerobiamente digeridos, em condições termófilas. Para a produção do biocarvão, os materiais foram secos a uma temperatura de 80°C e sofreram uma pirólise lenta a 600°C, durante 2 horas em ambiente de azoto.

As análises elementares realizadas revelaram que o elemento predominante nos dois biocarvões foi o carbono, embora BRAD contenha mais carbono do que BRBD. O BRAD também apresentou maior teor de azoto, no entanto obteve um menor teor de hidrogénio comparando com BRBD. (tabela 2.11)

Tabela 2.11 – Composição elementar (% de massa) do biocarvão (Inyang *et al.*, 2012)

	C	H	N	P	K	Ca	Mg	Zn	Mn	Cu	Fe	Al	Pb
BRAD	65,42	0,68	3,63	0,36	2,33	1,89	0,55	0,02	0,02	-	0,09	0,16	-
BRBD	20,15	1,07	0,43	0,54	1,51	0,64	5,50	1,08	0,04	0,01	1,54	1,30	-

Ambos os biocarvões apresentaram um pH alcalino relativamente elevado (tabela 2.12), o qual é semelhante aos obtidos a partir do biocarvão de bagaço de cana anaerobiamente digerido (Inyang *et al.*, 2010). Este pH elevado indica então que também estes biocarvões poderiam ser bons condicionantes de solos ácidos (Inyang *et al.*, 2012).

Tabela 2.12 – Propriedades básicas físico-químicas do biocarvão (Inyang *et al.*, 2012)

	pH	Área de Superfície de Co ₂ (m ² .g ⁻¹)	Área de Superfície de N ₂ (m ² .g ⁻¹)	Volume dos poros (cc.g ⁻¹)	Potencial Zeta (mV)
BRAD	10,0	555,2	161,2	0,147	-29,18
BRBD	9,0	128,5	48,6	0,034	-15,85

As medições do potencial zeta indicaram que BRAD tinha um potencial zeta mais negativo que BRBD, o que poderia estar relacionado com a maior área de superfície e volume dos poros. Todos estes dados sugerem um maior potencial para BRAD, como adsorvente de metais pesados carregados positivamente.

Segundo a figura 2.27, ambos os biocarvões mostraram uma boa capacidade para remover a mistura de quatro metais a partir da fase aquosa. A eficiência de remoção dos quatro metais pelo biocarvão derivado da beterrada sacarina digerida foi superior a 97%, indicando uma forte afinidade para todos os metais pesados testados. BRAD mostrou alta eficiência de remoção de Pb^{2+} (99%) e Cu^{2+} (98%) mas uma relativamente baixa eficiência para a remoção para o Cd (57%) e para Ni (26%). A eficiência do biocarvão na imobilização de metais pesados depende fortemente do tipo de contaminantes metálicos (Uchimiya *et al.*, 2010).

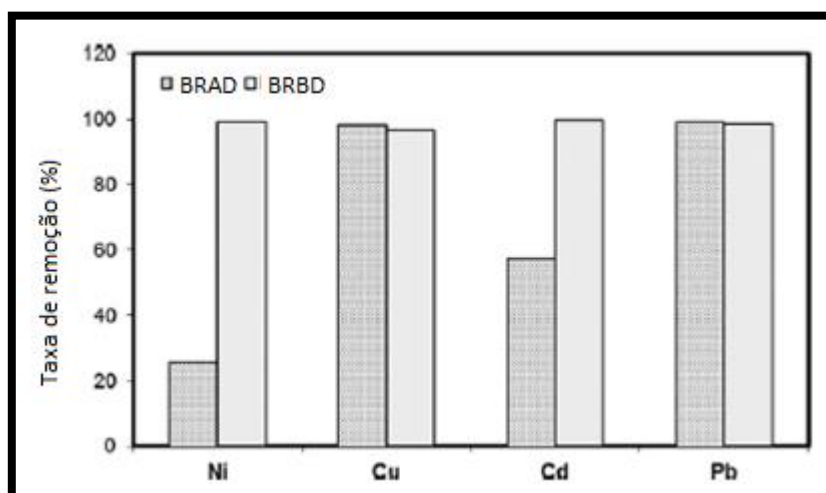


Figura 2.27 - Remoção de metais pesados a partir de uma solução aquosa pelos biocarvões em estudo (Adaptado de Inyang *et al.*, 2012)

Embora as diferenças sejam muito pequenas, a capacidade de remoção de BRBD para os metais seguiu a ordem decrescente $Cd > Ni > Pb > Cu$. Em contraste, BRAD seguiu a ordem de $Pb > Cu > Cd > Ni$.

2.9.2.2.6. Produção de biocarvão a partir de casca de laranja, madeira residual e lamas de tratamento de esgotos embebidos em excrementos digeridos anaerobiamente

Os produtos da digestão anaeróbia, quer o digerido quer os biocarvões resultantes da pirólise da sua fração sólida podem também ser combinados e utilizados como fertilizantes de libertação lenta. Este tipo de libertação permite responder de forma gradual às necessidades de nutrientes da cultura onde é utilizado (Hanafi *et al.*, 2000). Normalmente este tipo de fertilizante é preparado por encapsulamento com materiais especiais de forma a se tornarem fertilizantes de libertação lenta (Wu *et al.*, 2008). As tecnologias normalmente utilizadas para encapsulamento são complexas e com custos de material elevado, limitando assim o seu uso na agricultura (Shaviv, 2000). Para além disso, alguns dos materiais utilizados para o encapsulamento permanecem no solo sendo a sua degradação limitada. A acumulação desse mesmo material pode tornar-se num novo tipo de poluição ambiental (Shaviv, 2000). O biocarvão é assim, mais uma vez uma alternativa de baixo custo para este tipo de situações.

Os fertilizantes produzidos a partir de digestão anaeróbia de resíduos, apesar de terem as suas vantagens, podem muitas vezes levar a que aconteça lixiviação de nutrientes. Assim, a combinação de biocarvão e resíduos anaerobiamente digeridos pode ser uma abordagem sustentável para manter a fertilidade do solo e ao mesmo tempo evitar a poluição de águas subterrâneas.

Taek-Keun Oh *et al.*, (2013) efetuou um estudo para verificar a viabilidade deste novo fertilizante de libertação controlada, envolvendo a produção de um biocarvão sendo este enriquecido em nutrientes ao embebe-lo em estrume digerido anaerobiamente.

Tabela 2.13 – Propriedades químicas seleccionados dos resíduos digeridos anaerobiamente Taek-Keun Oh *et al.*, (2013)

pH	Ec	Total N	NH ₄ N	NO ₃ N	Total P	P ₂ O ₅	K ₂ O
	dS.m ⁻¹	g.L ⁻¹					
8,3	15,6	2,28	1,65	0,04	0,09	0,21	1,61

*EC – condutividade elétrica

Para a fabricação do biocarvão, foram utilizadas três tipos de biomassa diferentes como matéria-prima, casca de laranja (OP), madeira residual (RW) e lamas de tratamento de esgotos (WS). Foram também utilizadas três temperaturas de pirólise diferentes 300°C, 500°C e 700°C, sob condições limitativas de oxigénio durante 2 horas. Depois da pirólise, as respetivas amostras do biocarvão foram colocadas em frascos que continham o estrume anaerobiamente digerido

durante 24 horas, para absorver os nutrientes do digerido. Em seguida, os biocarvões foram secos e o procedimento foi repetido por três vezes. As propriedades químicas do digerido são apresentadas na tabela 2.14. A cultura escolhida para teste, foi a alface (*Lactuca sativa L.*), porque é um dos legumes mais sensíveis e consumidos em todo o mundo. À mesma taxa também foi aplicado o fertilizante de liberação lenta comercial (C), para comparação.

Como em todos os casos anteriores, a matéria-prima utilizada tem um impacto direto sobre as propriedades químicas do biocarvão produzido. As propriedades de cada matéria-prima utilizada e dos respectivos biocarvões bem como as concentrações de metais pesados em cada uma das matérias-primas foram determinadas (Tabelas 2.14, 2.15 e 2.16).

Tabela 2.14 – Propriedades químicas da casca de laranja, madeira residual e lamas de esgotos Taek-Keun Oh *et al.*, (2013)

Matéria-prima	pH	EC	Conteúdo dos elementos				Catiões Trocáveis		
	(1:10 H ₂ O)	dS.m ⁻¹	%				Cmol.kg ⁻¹		
			C	H	N	O	K	Ca	Mg
OP	4,10±0,11	1,70±0,06	41,85	6,37	0,99	47,93	12,73±0,27	8,36±0,09	5,51±0,18
RW	6,20±0,13	2,00±0,03	45,78	6,11	0,28	44,06	2,88±0,12	11,87±0,14	4,85±0,25
WS	5,70±0,13	1,30±0,05	6,58	1,78	0,32	15,28	0,10±0	7,11±0,11	1,94±0,09

Tabela 2.15 – Concentrações de metais pesados e principais composições químicas nas matérias-primas utilizadas (Taek-Keun Oh *et al.*, (2013)

Matéria-Prima	Total de metais pesados				Principais composições químicas						
	mg.kg ⁻¹				%						
	Crômio	Cobre	Níquel	Zinco	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
OP	3,3	5,6	2,4	-	-	-	1,0	66,1	28,4	2,8	1,7
RW	4,8	11,5	1,7	-	3,0	-	2,8	84,8	5,8	1,8	1,5
WS	10,9	26,5	7,5	41,8	40,0	49,9	5,6	1,4	1,4	0,4	0,4

Tabela 2.16 – Propriedades químicas nos diferentes biocarvões embebidos no estrume anaerobiamente digerido (Taek-Keun Oh *et al.*, (2013))

Matéria-prima	pH	EC	Total N	Total P	Catiões Trocáveis			Teor de cinzas
	(1:10 H ₂ O)	dS.m ⁻¹	%	%	Cmol.kg ⁻¹			%
					K	Ca	Mg	
OPB₃₀₀SRF	8,00±0,03	1,24±0,14	1,78	0,18	14,06±0,32	14,48±0,31	3,48±0,09	3,90
OPB₅₀₀SRF	12,10±0,08	5,10±0,18	1,17	0,21	8,70±0,22	14,30±0,31	3,82±0,09	6,85
OPB₇₀₀SRF	12,30±0,10	7,20±0,24	0,67	0,21	8,94±0,28	14,20±0,29	3,60±0,07	8,45
RWB₃₀₀SRF	7,80±0,05	0,54±0,03	1,21	0,19	19,49±0,65	16,38±0,36	4,92±0,08	7,84
RWB₅₀₀SRF	10,00±0,09	0,80±0,03	0,75	0,22	16,43±0,36	15,13±0,21	4,67±0,11	9,15
RWB₇₀₀SRF	10,30±0,09	1,71±0,09	0,45	0,22	10,70±0,24	15,25±0,22	3,90±0,07	12,57
WSB₃₀₀SRF	5,80±0,05	0,79±0,04	0,23	0,25	17,53±0,36	7,10±0,17	3,99±0,09	82,04
WSB₅₀₀SRF	6,60±0,07	0,43±0,02	0,15	0,30	16,27±0,32	7,05±0,11	3,68±0,06	83,71
WSB₇₀₀SRF	6,80±0,06	0,31±0,02	0,13	0,33	12,45±0,30	4,03±0,08	3,68±0,05	90,70

*SRF- Fertilizante de liberação lenta

Para todos os ensaios quando a temperatura de pirólise aumentou de 300°C para 700°C, o pH e as cinzas aumentaram significativamente. De acordo com Lehmann (2007), o pH do biocarvão, tende a aumentar com a temperatura de pirólise. O biocarvão produzido deste modo pode ser utilizado como um condicionador do solo para aumentar o pH, em solos ácidos. Já o azoto total diminui com a temperatura de pirólise, enquanto que o fósforo aumenta ligeiramente. A permuta catiónica tende a diminuir com o aumento da temperatura, sendo no entanto concentrações consideradas elevadas.

No respeitante à libertação de nutrientes na coluna de solo onde são colocadas as plantas, os resultados indicam que ao contrário do observado para a taxa de libertação de K⁺, verifica-se uma quantidade maior de libertação de Ca²⁺ para o biocarvões produzidos relativamente aos fertilizantes comerciais (Figura 2.28). No que diz respeito à libertação de Mg²⁺, tanto os biocarvões produzidos como os comerciais tiveram uma taxa de libertação muito parecida. Estas propriedades de libertação indicam que os três biocarvões produzidos têm a possibilidade como um material de libertação lenta excelente, podendo os mesmos serem um substituto ambientalmente amigável para o fertilizante comercial.

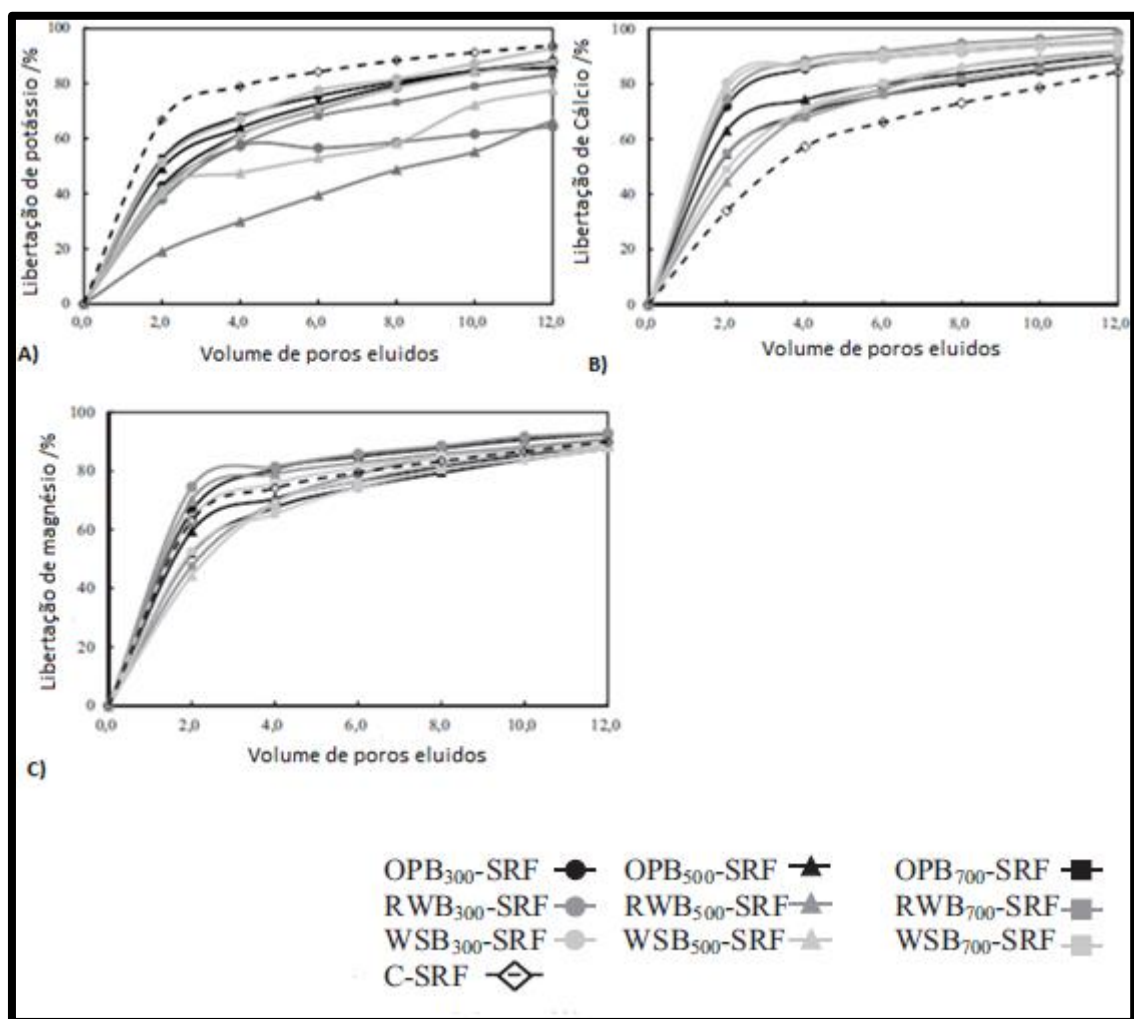


Figura 2.28 - Comportamentos da liberação: (a) K, (b) Ca e (c) Mg

Outra função importante do biocarvão é o seu efeito sobre a capacidade de retenção de águas dos solos, o qual pode desempenhar um papel importante na liberação dos nutrientes. Assim, também foi também investigada a relação água-evaporação do solo com os respectivos biocarvões para estimar a capacidade de retenção de água. Como mostrado na figura 2.29, as taxas de evaporação de água no solo para os diferentes biocarvões, são menores que as apresentadas pelo fertilizante comercial. A taxa de evaporação de água, para o fertilizante comercial chegou a 100% no 15º dia (Figura 2.29). Os biocarvões produzidos terão então uma capacidade de retenção de água eficaz para promover o crescimento da cultura onde é utilizado, para além da sua propriedade de liberação lenta de nutrientes.

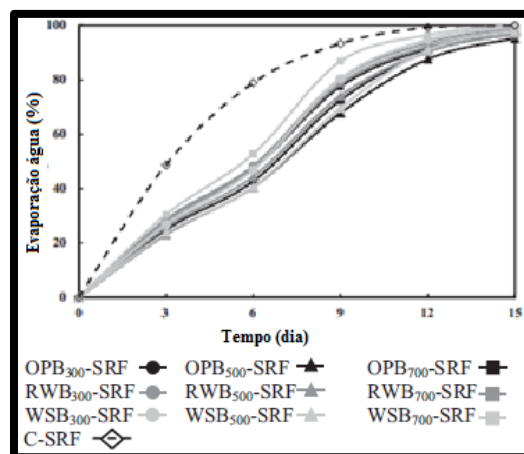


Figura 2.29 - Comportamento de retenção de água dos diferentes biocarvões embebidos com estrume anaerobiamente digerido (Adaptado de Teak-Keun Oh *et al.*, 2013)

Para finalizar o estudo, os resultados do rendimento de alface e as propriedades químicas do solo são indicadas na tabela 2.17.

Tabela 2.17 – Características do solo e produção de alface nos diferentes tratamentos (Adaptado de Teak-Keun Oh *et al.*, 2013)

Tratamentos	Rendimento de alface	pH	EC	Conteúdo de matéria orgânica	Total N	Avaliação P_2O_6	Cátions Trocáveis		
							Cmol.kg ⁻¹		
	t ha ⁻¹	(1:5 H ₂ O)	dS.m ⁻¹	%	%	Mg.kg ⁻¹	K	Ca	Mg
Sem biocarvão	2,28	7,05±0,04	0,17±0,01	0,10	0,02	20,97	0,02±0,00	1,23±0,13	0,31±0,04
C-SRF	51,36	7,85±0,02	1,53±0,11	0,14	0,01	30,27	0,63±0,08	4,85±0,20	14,18±0,68
OPB₃₀₀SRF	8,77	7,67±0,02	0,15±0,01	1,97	0,02	32,55	0,22±0,06	13,19±0,29	3,25±0,13
OPB₅₀₀SRF	4,99	8,51±0,03	0,17±0,01	1,95	0,00	25,30	0,24±0,07	17,63±0,24	3,92±0,15
OPB₇₀₀SRF	5,80	8,74±0,08	0,26±0,01	2,10	0,01	24,59	0,15±0,07	13,33±0,21	2,95±0,11
RWB₃₀₀SRF	25,75	7,58±0,08	0,19±0,01	2,19	0,01	28,45	0,10±0,01	6,82±0,19	1,39±0,02
RWB₅₀₀SRF	4,91	8,75±0,03	0,25±0,00	2,21	0,01	27,96	0,08±0,01	7,46±0,20	1,53±0,03
RWB₇₀₀SRF	3,67	8,87±0,02	0,20±0,01	2,30	0,00	27,14	0,08±0,01	7,07±0,19	1,45±0,03
WSB₃₀₀SRF	34,22	6,47±0,07	0,18±0,00	0,53	0,00	71,75	0,15±0,03	5,94±0,21	1,32±0,04
WSB₅₀₀SRF	18,68	6,75±0,04	0,13±0,01	0,40	0,01	80,80	0,11±0,02	6,20±0,26	1,36±0,09
WSB₇₀₀SRF	15,87	6,93±0,01	0,12±0,01	0,33	0,01	97,46	0,09±0,02	5,89±0,25	1,32±0,03

Em relação aos biocarvões produzidos, os rendimentos foram significativamente maiores (variando de 3,37 t ha⁻¹ a 34,22 t ha⁻¹), comparando com os rendimentos sem biocarvões (2,29 t

ha⁻¹). O maior rendimento foi observado para o biocarvão produzido a partir de lamas de tratamento de esgotos. Contrariando as expectativas, os rendimentos em todos os biocarvões produzidos, foram significativamente menores do que utilizando o fertilizante comercial. Este baixo nível pode ser atribuído ao aumento do pH do solo devido à aplicação dos biocarvões produzidos. O pH do solo, nos tratamentos com biocarvão feitos a 300°C, foi sempre mais baixo comparando com as temperaturas de 500°C e 700°C a que corresponde também uma tendência decrescente em termos de rendimento de produção. O rendimento da alface foi sempre mais elevado para o biocarvão produzido a partir de lamas de tratamentos de esgotos, em comparação com os outros biocarvões produzidos. A mudança na produção da alface com o pH do solo pode ainda explicar a relação entre o pH e a disponibilidade de nutrientes. Estes nutrientes são considerados menos disponíveis em solos alcalinos (Knezek *et al.*, 1980 in Teak-Keun Oh *et al.*, 2013; Podar *et al.*, 2005) e portanto o aumento do pH com a aplicação dos biocarvões de casca de laranja (OP) e madeira residual (RW) pode ter sido causado por um efeito combinado da falta de macro (P e N) e micronutrientes (Fe e Mn), que levaram a uma produção de alface mais baixa.

2.9.2.3. Digerido de palha de trigo para a produção de “hydrochar”

O digerido resultante da matéria anaeróbia, para além de poder produzir o biocarvão de alto nível energético por pirólise, pode também originar um produto semelhante, de nome “hydrochar” por carbonização hidrotérmica.

A carbonização hidrotérmica pode ser descrita como um processo para a conversão termoquímica de uma matéria-prima orgânica em produtos ricos em carbono. As condições típicas para a carbonização hidrotérmica são temperaturas elevadas (180 a 250°C), altas pressões (2 a 10 MPa) e presença de água em estado líquido. As pressões da reação não são controladas e estão ligeiramente acima da pressão de vapor saturado devido a formação de subprodutos gasosos. O produto principal é um material sólido com uma densidade de energia semelhante à lenhite. O carvão produzido mostra uma maior capacidade de secagem permitindo a sua separação mecânica. Estes efeitos são causados pela destruição da estrutura parcial da biomassa pelo processo de carbonização hidrotérmica, (Ramke *et al.*, 2012; Stemann *et al.*, 2011 in Funke *et al.*, 2013). Assim, a carbonização hidrotérmica pode ser considerada um processo de conversão que leva ao aumento da densidade energética e da capacidade de desidratação da biomassa húmida, resultando num produto com maior valor como combustível.

Funke *et al.*, (2013), efetuou estudos de modo a investigar e determinar os benefícios obtidos do digerido anaeróbio após sofrer uma carbonização hidrotérmica. Foi utilizada palha de trigo submetida a digestão anaeróbia de estado-sólido, com processo de circulação. A palha de

trigo foi obtida na Alemanha. Um par de digestores idênticos operou durante 200 dias, sob condições termófilas a uma taxa fixa de carga orgânica, um deles com palha de trigo como o único substrato. Para a metanização dos metabolitos solúveis, cada digestor foi ligado a outro digestor de leito fixo. A fim de compensar a falta de nutrientes, água da palha, azoto, elementos vestigiais e água da torneira foram adicionados durante a operação no digestor. Os digestores foram alimentados cinco a sete dias por semana e a remoção nos digestores foi realizada uma vez por semana. A solução aquosa foi removida uma vez por semana, para fins analíticos.

Para a carbonização hidrotérmica a matéria-prima utilizada foi a palha de trigo fresca e a palha de trigo digerida anaerobiamente. Como referências, a madeira de álamo, rica em lenhina e celulose foi também carbonizada. Apesar das vantagens da carbonização hidrotérmica com matéria-prima húmida, o digerido foi seco numa estufa durante três dias a 60°C, para assegurar o teor de matéria seca e o teor de homogéneo de carbono consistente. O tempo de reação foi definido como o tempo mantido à temperatura desejada, não incluindo as fases de aquecimento e arrefecimento. O projeto experimental usou temperatura (190°C, 210°C, 230°C, 250°C) e alimentação como parâmetros. As experiências adicionais foram realizadas a 250°C, com tempos de reação de 1 hora, 2,5 horas, e 4 horas. Após o tempo de reação, o fluido foi recolhido, e em seguida, o “hydrochar”, sendo depois enxaguado com água destilada. Ambos os conteúdos foram secos durante 48 horas a 60°C. Os resultados da análise final da matéria-prima são dados na tabela 2.18.

Tabela 2.18 – Composição da biomassa expressa como fração de massa (Funke *et al.*, 2013)

Composição (expressão em fração mássica)		UASS	Carbonização Hidrotérmica		
		Palha	Palha	Digerido	Álamo
Matéria orgânica seca		94,8	95,1	94,4	99,0
Hemicelulose	(%)	-	27,8	18,9	12,2
Celulose	(%)	-	45,8	44,6	60,9
Lignina	(%)	-	8,5	21,4	19,0
Carbono	(%)	48,4	49,4	51,2	51,1
Azoto	(%)	0,4	0,8	1,2	0,3
Enxofre	(%)	0,14	0,31	0,25	0,05
Hidrogénio	(%)	7,7	7,2	7,3	7,0
Oxigénio	(%)	43,3	42,3	40,1	43,7
Total de Azoto	mg.kg ⁻¹	3800	7000	11,300	2700
Fósforo	mg.kg ⁻¹	460	640	870	420
Potássio	mg.kg ⁻¹	12.300	-	8800	-

*UASS - anaeróbio de fluxo ascendente de estado sólido;

Os balanços de massa e energia para a digestão anaeróbia foram determinados durante dez semanas de funcionamento em estado estacionário. Durante esse período, os dois digestores foram alimentados diariamente e o digerido foi extraído uma vez por semana. Os balanços massicos foram expressos em função do teor de matéria seca considerando a fração sólida, o processo de extração da solução aquosa para fins analíticos bem como a acumulação do digestor. O balanço para a carbonização hidrotérmica da palha e do digerido foram determinados em experiências isoladas.

A análise do processo de digestão anaeróbia revelou um rendimento de metano de 0,165 L g⁻¹ com base na entrada de matéria orgânica seca. Os sólidos digeridos foram removidos uma vez por semana. As características químicas do digerido removido em condições de estado estacionário, estão resumidos na Tabela 2.19. A quantidade e composição da matéria seca orgânica do digerido foi estável e não mostraram diferenças significativas entre os dois digestores. No entanto, o teor de azoto, fósforo e potássio mudou tanto no digerido, como na solução aquosa durante a operação continua comparativamente à matéria-prima original. No caso do azoto o aumento é claramente devido à adição de azoto na forma de carbonato de amónio, o que correspondeu a 80 % da quantidade total de azoto que entrou para o sistema.

Tabela 2.19 - Os fluxos de massa de dois reatores de biogás durante o estado de equilíbrio ao longo de um período de 68 dias e composição do digestores expressa como fração de massa. Todos os valores representam as médias das análises semanais (Funke *et al.*, 2013)

		Digestor 1	Digestor 2
Material de Biomassa em base seca	kg.d ⁻¹	1,043(0,001)	1,043(0,001)
Rendimento de metano	kg.d ⁻¹	0,117(0,003)	0,121(0,003)
Rendimento do digerido em base seca	kg.d ⁻¹	0,67(0,03)	0,64(0,04)
Composição do digerido			
Carbono	%	50,2(0,74)	50,2(0,56)
Hidrogénio	%	7,1(0,33)	7,1(0,27)
Azoto	%	0,74(0,07)	0,73(0,07)
Fósforo	mg.kg ⁻¹	800(220)	800(280)
Potássio	mg.kg ⁻¹	7900(810)	7300(620)

O rendimento em carvão exibiu uma dependência da matéria-prima, com o digerido originando 37% de carvão a 250°C e 66% de carvão a 190°C, ambos após 6 horas (Figura 2.30). Em comparação, a produção de carvão com palha variou entre 33 a 57%, podendo-se supor que o rendimento mais baixo foi devido ao seu menor teor de lenhina. Os hidratos de carbono estão facilmente disponíveis nos digeridos durante a hidrólise, deixando o digerido com um maior conteúdo de lenhina do que a biomassa inicial. Os hidratos de carbono produzem menos “hydrochar” em relação aos componentes de biomassa com lenhina. (Funke *et al.*, 2010). No entanto, foi observado um rendimento semelhante do álamo e da palha para a maioria das experiências, embora o álamo contenha um valor lenhina próximo da palha digerida, 19% e 21,4%, respectivamente. Portanto, a hipótese de que o rendimento do carvão depende da lenhina, hemicelulose e celulose não é necessariamente falsa, mas usando os resultados desta experiência, não é possível desenvolver um modelo de regressão para prever o rendimento do carvão simplesmente com base na lenhina, hemicelulose e celulose.

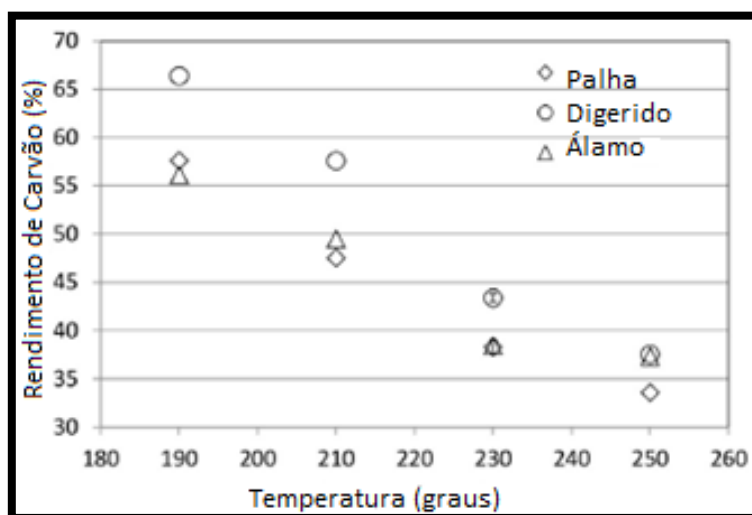


Figura 2.30 - Rendimentos do carvão a diferentes temperaturas de reação (Funke *et al.*, 2013)

Como mostra a figura 2.31, o conteúdo de carbono no “hydrochar” não tinha forte dependência do material de entrada e foi semelhante para cada substrato, a cada uma das temperaturas, com um valor de 54 e 56% a 190°C e 73 e 74% a 250°C para a palha e digerido, respectivamente.

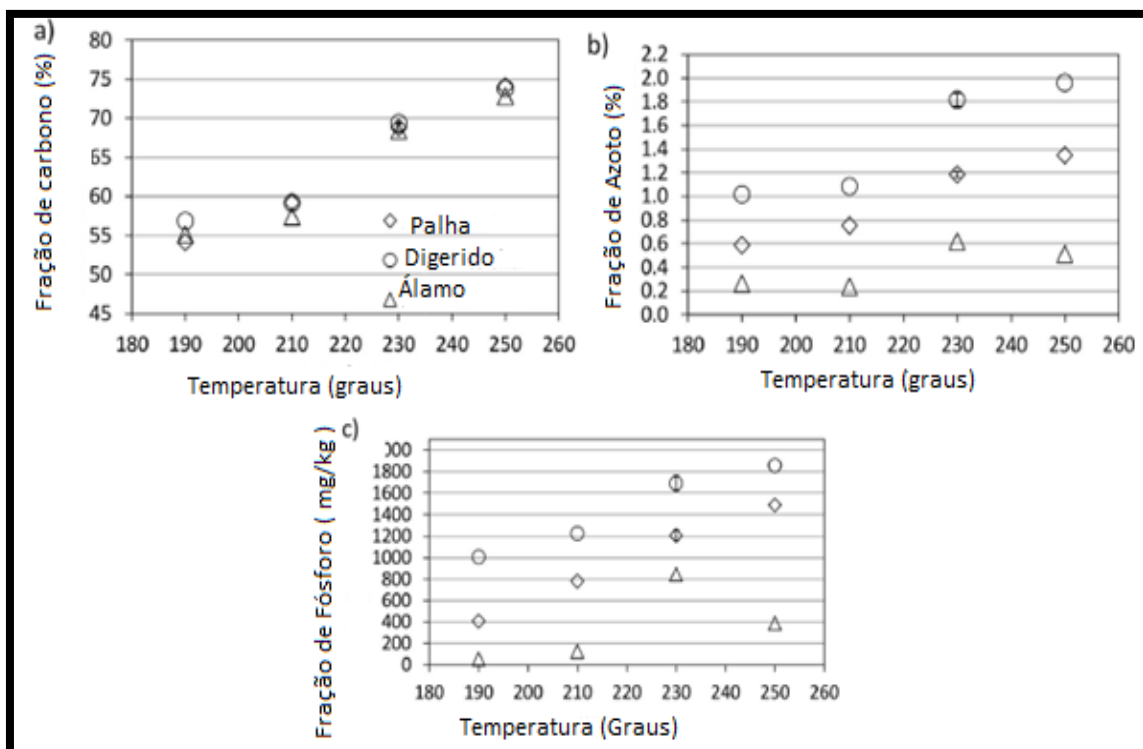


Figura 2.31 - Fração de massa de carbono, azoto e fosforo no “hydrochar” a diferentes temperaturas. Todos os valores são dados em base de cinzas secas (Funke *et al.*, 2013)

As taxas de recuperação de carbono no “hydrochar” foram maiores para os digeridos e diminuiu com o aumento da temperatura, com valores variando 56 a 76% da entrada original de carbono. Como mostrado na figura 2.32, em geral 81% a 95% das entradas de carbono originais foram detetados nos produtos da reação e as menores taxas foram observadas em temperaturas mais elevadas. Assim, a perda de carbono em todo o procedimento resulta em uma incerteza experimental sobre o destino de carbono.

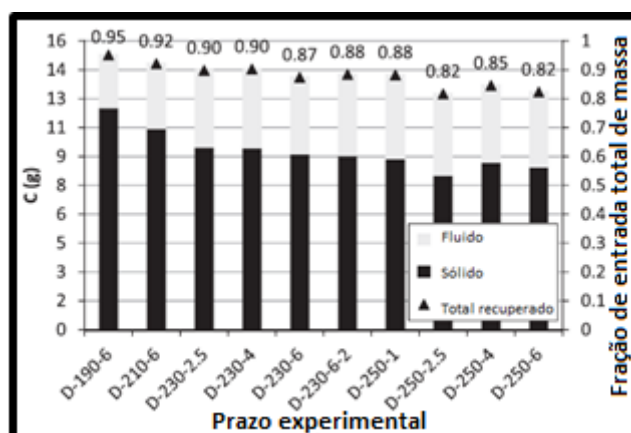


Figura 2.32 - Balanço de Carbono a diferentes condições de reações (carbonização do digerido; ensaios experimentais estão indicados como Alimentação-temperatura-tempo)

O teor de azoto no “hydrochars” produzido depende do material de entrada, bem como da temperatura de reação (Figura 2.31b). Notavelmente, o teor de azoto no “hydrochar” não altera significativamente a 230°C, em comparação com o conteúdo inicial do respetivo material de entrada (Tabela 2.17).

A retenção de azoto absoluta no “hydrochar” é comparativamente estável em torno dos 55 a 65% da entrada total de azoto no digerido (Figura 2.33). Esta retenção de azoto observada no “hydrochar” é um aspeto que diferencia o “hydrochar” do biocarvão. No biocarvão, grande parte do azoto pode ser volatilizado durante a pirólise (Lehmann *et al.*, 2009).

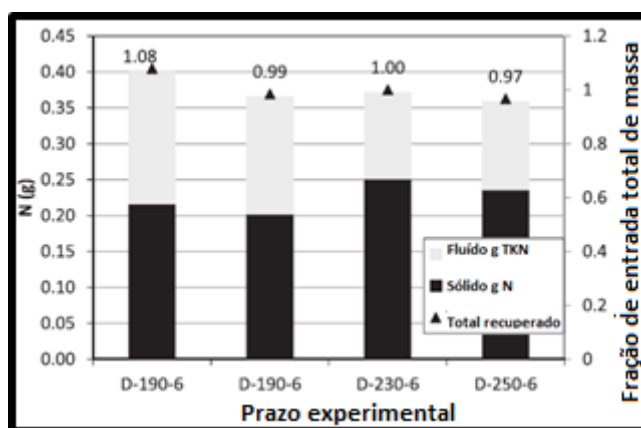


Figura 2.33 - Balanço de Azoto a diferentes condições de reações (carbonização do digerido; ensaios experimentais estão indicados como Alimentação-temperatura-tempo)

O teor de fósforo no “hydrochars” produzido também depende do material de entrada, bem como a temperatura de reação (figura 2.31c). O teor de fósforo no “hydrochar” de álamo foi menor do que na matéria original para todas as temperaturas de reação aplicadas. Comparado com o azoto, a retenção de fósforo no “hydrochar” foi relativamente elevada, variando entre os 36 e 78% para o caso da palha e 77 e 80% para o caso do digerido (figura 2.34).

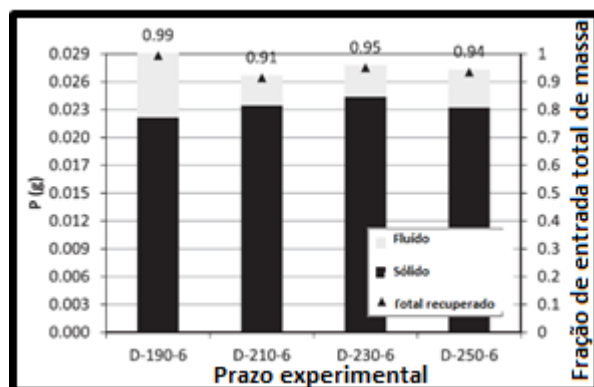


Figura 2.34 - Balanço de fósforo a diferentes condições de reações (carbonização do digerido; ensaios experimentais estão indicados como Alimentação-temperatura-tempo)

Este resultado contraria os resultados de Heilmann *et al.*, (2011), que relatam a perda completa de fósforo a partir do material sólido para a fase líquida, após carbonização. Além disso, uma correlação entre o pH do produto e a retenção de fósforo no “hydrochar” foi observada nas experiências aqui apresentadas. Experiências de referência com álamo mostraram a menor quantidade de retenção de fósforo na fase sólida e, como pode ser visto na tabela 2.20, também os valores mais baixos de pH iniciais e finais.

Tabela 2.20 – Concentrações de pH e de ácido acético (Funke *et al.*, 2013)

	pH Inicial	pH Final (fluido)	pH Final (carvão)	Ácido acético (g L ⁻¹)
Palha	7,92	3,89	4,56	2,79 (250°C)
Digerido	9,08	4,2	4,73	1,85 (230°C)
Álamo	6,73	3,62	4,16	2,34 (250°C)

Estes resultados suportam a sugestão feita por Libra *et al.*, (2011) em que a perda de fósforo na fase sólida é devida à natureza ácida do “hydrochars” e que isto afeta negativamente a sua capacidade de adsorção para o fósforo. No entanto, os mesmos autores também notam que os resultados são altamente variáveis. Em contraste com o balanço de carbono e azoto, os outros nutrientes podem estar contidos na fase gasosa. O fósforo encontra-se apenas na fase líquida e sólida dos produtos de carbonização hidrotérmica. Em relação ao potássio, altas taxas de recuperação inviavelmente de cerca de 160% de entrada total foram observados para o balanço de potássio. Isto primariamente contribui para a sua concentração da solução aquosa no processo de carbonização hidrotérmica.

Em suma, devido à natureza recalcitrante de palha, dois terços do carbono não foi digerido nas condições aplicadas. Ao introduzir o processo sequencial a recuperação de carbono em produtos valiosos é mais do dobro, o que se reflete diretamente por um aumento correspondente na eficiência energética. Ao mesmo tempo, o fósforo foi principalmente retido nos produtos sólidos do “hydrochar” (cerca de 80% da entrada total). O fósforo representa um recurso valioso, com a segunda maior procura de energia que contribui para a produção de fertilizantes NPK (fertilizantes constituídos por três nutrientes principais – azoto, fósforo e potássio) (Brehmer *et al.*, 2008). A combustão de “hydrochar” leva a uma retirada deste elemento de ciclos de nutrientes. Devem portanto ser tomados em consideração uma utilização do “hydrochar” como um condicionador do solo (Libra *et al.*, 2011). Alternativamente, o processo de carbonização hidrotérmica pode ser otimizada a fim de reter mais fósforo na fase líquida. Alterando a temperatura de reação da carbonização hidrotérmica afeta o teor de fósforo no “hydrochar”, mas

o rendimento total de massa no “hydrochar” é afetado ao mesmo tempo. Em consequência, a temperatura de reação tem pouco efeito sobre a distribuição de fósforo entre os produtos na fase líquida e sólida (Figura 2.35).

Considerando o potencial energético, para o caso da digestão anaeróbica da palha, o digerido revela um fluxo significativo de resíduos, que contém cerca de 60% da entrada total de energia pela alimentação inicial (Figura 2.35). Por meio de carbonização hidrotérmica, cerca de 50% da entrada total de energia do digerido foi recuperada no “hydrochar”. O “hydrochar” produzido representa um combustível valioso com um poder calorífico inferior estimado de 31,5 MJ kg⁻¹. Como resultado, 65% da energia inicial da biomassa pode ser recuperada nos produtos de elevado valor como o biogás e o carvão, com este novo processo de conceção integrada. Assim, a energia recuperada a partir de palha pode ser quase duplicada, combinando digestão anaeróbia com a subsequente carbonização do digerido.

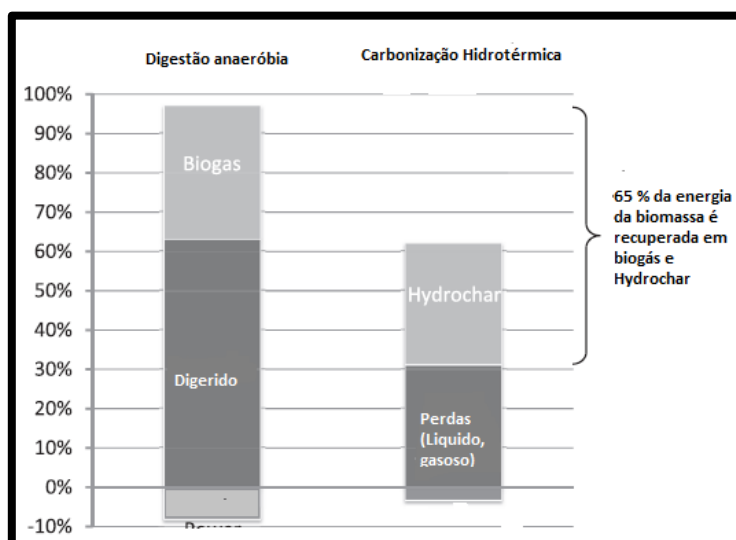


Figura 2.35 - Balanço de energia do combinado de Digestão Anaeróbia e Carbonização Hidrotérmica (Funke *et al.*, 2013)

É de notar que estes resultados para a eficiência de um sistema sequencial só são válidos para palha de trigo e outras matérias-primas ricas em lenhocelulose. A fração orgânica de fácil digestão da biomassa, como culturas energéticas e da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos pode ser reduzido por 70 a 95% durante a digestão anaeróbia (Fuchs *et al.*, 2010; Fischer *et al.*, 2009 in Funke *et al.*, 2013). Por conseguinte, o sólido digerido representa um fluxo de resíduos muito baixo e os benefícios de um sistema integrado de carbonização hidrotérmica sobre a eficiência energética global é reduzida.

3. Conclusão

Do ponto de vista tecnológico, a digestão anaeróbia é de fato uma tecnologia de valorização promissora, pois é capaz de converter quase todas as fontes de biomassa, incluindo os diferentes tipos de resíduos orgânicos, em subprodutos altamente energéticos. A ampla aplicabilidade e a simples aplicação da digestão anaeróbia, é uma grande oportunidade para a implementação desta tecnologia em todo o mundo como uma forma de tratamento de resíduos, ou seja, uma estabilização dos resíduos pode ser alcançada e uma produção de energia em simultâneo.

A lama digerida, um dos subprodutos da digestão anaeróbia, podem apresentar características que limitam a sua reciclagem ou o uso direto em solos agrícolas. A compostagem pode ser um tratamento indicado para melhorar as suas propriedades de forma a poder ser utilizada nos solos sem qualquer problema ambiental ou problema para a saúde humana e animal. Quando o digerido é utilizado para aplicação no solo como fertilizante deve ser combinado com as exigências nutricionais das culturas. Isso irá minimizar qualquer impacto negativo não intencional ao meio ambiente e também maximizar os lucros dos agricultores. O digerido também pode ser utilizado para produção de um produto com elevado nível energético, o biocarvão. Este biocarvão pode ser utilizado para fertilizante dos solos como para adsorventes de metais pesados ou de outros contaminantes. Consoante a matéria-prima utilizada para a produção do biocarvão, o mesmo irá ter as suas diferentes características.

Na presente dissertação foram analisados várias matérias-primas para a produção de biocarvão e a sua aplicabilidade. Yao *et al.*, (2011), realizou um estudo sobre a produção de resíduos de beterraba sacarina para produção de biocarvão. Após os resultados, chegou-se à conclusão que se consegue obter uma maior quantidade de biocarvão através de resíduos de beterraba digeridos anaerobicamente do que resíduos de beterraba sem ser digeridos. Outra característica positiva que o biocarvão de beterraba sacarina digerida demonstrou, foram os elevados níveis de elementos, tais como fósforo, cálcio e magnésio. Isto indica que o biocarvão poderá ser utilizado para fornecer nutrientes ao solo. O biocarvão de beterraba digerido também pode ser utilizado como adsorvente, devido ao potencial zeta mais elevado, no entanto, investigações adicionais são necessárias para determinar os mecanismos detalhados.

Outro estudo realizado para produção de biocarvão com bagaço de cana. Segundo Inyang *et al.*, (2010), a produção de biocarvão a partir de bagaço de cana digerido foi semelhante com a do biocarvão produzido a partir de bagaço de cana não digerido. No que diz respeito às características físico-químicas, o biocarvão de bagaço de cana digerido anaerobiamente demonstrou ter dificuldades em adsorver certo tipo de compostos químicos, no entanto mais investigações devem ser realizadas. Em relação à capacidade de troca aniônica e catiônica, o

biocarvão de bagaço de cana digerido demonstrou resultados favoráveis, que indicam que o mesmo pode ser utilizado para melhorar a quantidade de nutrientes nos solos. De um modo geral e segundo as características físico-químicas, a digestão anaeróbica de bagaço de cana melhora as capacidades de adsorção e de troca iônica dos biocarvões produzidos. Portanto, o método de combinação de digestão anaeróbica e de pirólise pode ser usado para a produção adicional de biocombustíveis e a produção de biocarvão de alta qualidade. Em suma, o biocarvão de bagaço de cana digerido, pode ser eficazmente usado para melhorar a qualidade dos solos e pode servir também para recuperação de contaminantes tanto nos solos como em água residuais.

A produção de biocarvão com resíduos de digestão anaeróbia, casca de palma e eucalipto para adsorção do corante catiónico de azul metileno também foi analisado. Concluiu-se que a eficiência de remoção aumenta com a dose de biocarvão, tendo em conta uma concentração constante de corante. O efeito da temperatura também foi importante neste estudo realizado, indicando que a adsorção aumenta com a temperatura. A ordem de eficiência de remoção sob as mesmas condições foi melhor para o biocarvão produzido a partir de resíduos de digestão anaeróbia, em seguida de casca de palma e por fim de eucalipto.

Para além da adsorção de corantes, o biocarvão também pode ser utilizado para remoção de metais pesados em soluções aquosas. Num estudo realizado por Inyang *et al.*, (2012) foi demonstrado que os biocarvões produzidos a partir de biomassa anaeróbica digerida podem efetivamente remover metais pesados de soluções aquosas. Uma alternativa ao carvão comercial será então o biocarvão produzido a partir de materiais digeridos anaerobiamente e poderá ser utilizado para o tratamento de metais pesados nas águas residuais.

O digerido para além da produção de biocarvão, também pode ser utilizado para ser embebido no biocarvão e torná-lo em um fertilizante de libertação lenta. No estudo realizado por Taek-Keun Oh *et al.*, (2013), basicamente foi produzido um biocarvão e de seguida o mesmo foi embebido em excrementos anaerobiamente digeridos. Os três tipos de biocarvões (produzidos a partir de casca de laranja, madeira residual e lamas de tratamento de esgotos) embebidos por excremento digerido anaerobiamente sugerem a possibilidade de produção de um material de libertação lenta excelente. Os resultados inferiores para os biocarvões produzidos em termos de rendimento da cultura que foi utilizada para estudo, em comparação com os fertilizantes comerciais, requer uma investigação adicional sobre o efeito de biocarvão sobre o pH do solo e a sua relação para efetivamente aumentar a produção da cultura.

Recentemente, foi testada a utilização do digerido para a produção de “hydrochar” (Funke *et al.*, 2013). Esta nova técnica, em vez de utilizar matéria-prima digerida e em seguida realizar uma pirólise, utiliza a matéria-prima digerida e em seguida é realizada uma carbonização hidrotérmica para produção do “hydrochar”. Após um estudo realizado sobre esta técnica e a respetivas matérias-primas, verificou-se que o rendimento do “hydrochar” é mais elevado para matérias-primas digeridas anaerobiamente. No que diz respeito ao conteúdo de carbono, o

“hydrochar”, tanto da matéria-prima digerida como da não digerida foi semelhante. No entanto, no que diz respeito à quantidade de azoto e de fósforo o conteúdo dos mesmos é maior para o “hydrochar” produzido com matéria-prima digerida. O fósforo poderá ser um recurso valioso, para a produção de fertilizantes ou produção de “hydrochar” como condicionador do solo.

Depois de todos estes resultados estudados sobre o biocarvão e o “hydrochar”, conclui-se que utilizando resíduos digeridos anaerobiamente como matéria-prima para produzir biocarvão poderá não só reduzir os custos de gestão de resíduos, mas também tornar a produção de bioenergia mais sustentável. Por isso é muito importante testar a generalidade destas abordagens inovadoras, examinando a viabilidade da utilização de outros materiais digeridos anaerobiamente para produção de biocarvão, ou até mesmo do “hydrochar”.

4. Referências Bibliográficas

- ADENE. 2003. Estudos de viabilidade do tratamento centralizado de resíduos agropecuários no concelho de Montemor-o-Novo, Relatório final, ADENE - Agência para a Energia.
- Akbal F., Camci S., 2011. Copper, chromium and nickel removal from metal platin wastewater by electrocoagulation. *Desalination*. 269, 214–222.
- Aksu Z., 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: review. *Process Biochem*. 40, 997–1026.
- Aksu Z., Tath A.I., Tunç O., 2008. A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. *Chem. Eng. J.* 142, 23–39.
- Al Seadi T., Holm Nielsen J., 2004. Utilisation of waste from food and agriculture: Solid waste: Assessment, Monitoring and Remediation. *Waste Management*. 4, 735–754.
- Alves M., 1998. Estudo e caracterização de digestores anaeróbios de leito fixo. Tese de doutoramento em Engenharia Biológica e Química. Departamento de Engenharia Biológica – Universidade do Minho, Minho, Portugal.
- Alves, M.M., Pereira, M.A., mota, M., novais, J.M. E colleran, E. 1997. Staged and non-staged anaerobic filters: microbial selection, hydrodynamic aspects and performance. *In: Proc. 8th Int. Conf. Anaerobic Digestion* 25-29, 56-63.
- Amjed M., Jung H.G., Donker J.D., 1992. Effect of alkaline hydrogen-peroxide treatment on cell-wall composition and digestion kinetics of sugarcane residues and wheat straw. *Journal of Animal Science*. 70, 2877–2884.
- Amon T., Amon B., Kryvoruchko V., Machmüller A., Hopfner-Sixt K., Bodiroza V., 2007. Methane production through anaerobic digestion of various energy crops grown in sustainable crop rotations. *Bioresour Technol*. 98, 3204–12.
- Angelidaki I., Ahring BK., 1992. Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. *Appl Microbiol Biotechnol*. 37, 808–12.
- Angelidaki I., Ahring BK., 1997. Co-digestion of olive mill wastewaters with manure, household waste or sewage sludge. *Biodegradation*. 8, 221–6.
- Angelidaki I., Ahring BK., 2000. Methods for increasing the biogas potential from the recalcitrant organic matter contained in manure. *Water Science & Technology*. 41, 189-94.
- Appels L., Baeyens J., Degreve J. and Dewil R., 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 755-781.

- Appels L., Degrève J., Van der Bruggen B., Van Impe J., Dewil R., 2010. Influence of low temperature thermal pre-treatment on sludge solubilization, heavy metal release and anaerobic digestion. *Bioresour Technol.* 101, 5743–8.
- Appels L., Lauwers J., Degrève J., Helsen L., Lievens B., Willems K., Impe J., Dewil R., 2011. Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 4295-4301
- Barjenbruch M., Kopplow O., 2003. Enzymatic, mechanical and thermal pretreatment of surplus sludge. *Adv. Environ. Res.* 7, 715–720.
- Bhattacharyya J., Kumar S., Devotta S., 2008. Studies on acidification in two-phase biomethanation process of municipal solid waste. *Waste Management*, 28, 164-169
- Bisschops I., Spanjers H., Schuman E., 2009. Development of decentralised anaerobic digestion systems for application in the UK. Phase 1 – Final report. Lettinga Associates Foundation.
- Bouallagui H., BenCheikh R., Marouani L., Hamdi M., 2003. Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in tubular digester. *Bioresour Technol.* 86, 85–9.
- Bouallagui H., Touhami Y., Cheikh R., Hamdi M., 2004. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Process biochemistry*. 40, 989-995.
- Boudrahem F., Soualah A., Aissani-Benissad F., 2011. Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions using activated carbon developed from coffee residue activated with phosphoric acid and zinc chloride. *J. Chem. Eng. Data*. 56, 1946–1955.
- Brehmer B., Struik PC, Sanders J. 2008. Using an energetic and exergetic life cycle analysis to assess the best applications of legumes within a biobased community. *Biomass Bioenergy*. 32, 1175-86.
- Cao X.D., Harris W., 2010. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresour. Technol.* 101, 5222–5228.
- Cao X.D., Ma L.N., Gao B., Harris W., 2009. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental Science & Technology*. 43, 3285–3291.
- Carlsson M., Lagerkvist A., Morgan-Sagastume F., 2012. Effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: a review. *Waste management*. 32:1634-1650.
- Carrère H., Monlau F., Barakat A., Dumas C., Steyer J., 2011. Biogas from lignocellulosic biomass: interest of pretreatments. in: *Progress in Biogas II - Biogas production from agricultural biomass and organic residues. Stuttgart-Hohenheim*.
- Carvalho L., 2010. Avaliação do potencial de produção de biogás a partir de biomassa proveniente de culturas dedicadas e de lamas de etari, ISA-Universidade Técnica de Lisboa

- Chen B.L., Chen Z.M., 2009. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere*. 76, 127– 133.
- Chen., Li, C.T., Shieh, W.K. 1988. Anaerobic fluidized bed treatment of an industrial wastewater. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 1826-1832.
- Chomaa J., Jaroniec M., 2006. Characterization of nanoporous carbons by using gas adsorption isotherms. In: Bandosz, T.J. (Ed.), *Activated Carbon Surfaces I Environmental Remediation*. Elsevier Ltd, Oxford, UK.
- Chowdhury N., Lalman J.A., Seth R., Ndegwa P., 2007. Biohydrogen production by mesophilic anaerobic fermentation of glucose in the presence of linoleic acid. *J. Environ. Eng. – ASCE*. 133, 1145–1152.
- Cirne DG., Paloumet X., Björnsson L., Alves MM., Mattiasson B., 2007. Anaerobic digestion of lipid-rich waste—effects of lipid concentration. *Renew Energy*. 32, 965–75.
- Climent M., Ferrer I., Baeza M.D., Artola A., Vazquez F., Font X., 2007. Effects of thermal and mechanical pre-treatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions. *Chem. Eng. J.*. 133, 335–342.
- Cuetos J., Gómez X., Otero M., Morán A., 2010. Anaerobic digestion and codigestion of slaughterhouse waste (SHW): Influence of heat and pressure pretreatment in biogas yield. *Waste Manag.* 30, 1780–1789.
- De Baere L., Will., 2006. Anaerobic digestion of solid waste survive in the future? *Water Sci Technol*. 53,187–94.
- Demirbas A., 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *J. Hazard. Mater.* 157, 220–229.
- Demirbas A., 2009. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. *J. Hazard. Mater.* 167, 1–9.
- Demirbas A., Pehlivan E., Altun T., 2006. Potential evolution of Turkish agricultural residues as bio-gas, bio-char and bio-oil sources. *International Journal of Hydrogen Energy*. 31, 613–620.
- digestión anaeróbia de aguas residuales. *Ingeniería Química*, Octubre, 143-149.
- Eberhardt T.L., Min S.H., Han J.S., 2006. Phosphate removal by refined aspen wood fiber treated with carboxymethyl cellulose and ferrous chloride. *Bioresour. Technol.* 97, 2371–2376.
- Energaia, 2005. Digestão anaeróbia – Metodologia de desenvolvimento. Energia e desenvolvimento sustentável na região do norte.
- EUROSERVER 2010. Biogas Barometer. *Le Journal des énergies renouvelables - Systèmes Solaires*, 200, 105-119.

- Fernandes F., Silva S., Manual prático para a compostagem de bio sólidos, Universidade estadual de Londrina
- Fernández-Polanco, F., Díez, V. 1988. Reactores anaerobios de lecho fluidizado diseño y operacion. Univ. Valladolid, 170-189.
- Ferreira M., Marques, I. P. and Malico, I. 2012. Biogas in Portugal: Status and public policies in a European context. *Energy Policy*, 43, 267-274.
- Ferreira, Vicente. Contribuição para o estudo da modelação da digestão anaeróbia de resíduos sólidos: estudo da influência da geometria do reator na cinética do processo. Lisboa, *Edições Colibri*, 2010.
- Funke A., Mumme J., Konn M., Diakité M., 2013. Cascaded production of biogas and hydrochar from wheat straw: Energetic potential and recovery of carbon and plant nutrients. *Biomass and Bioenergy*. xxx, 1-9.
- Gavala H., Yenal U., Skiadas I., Westermann P., Ahring B., 2003. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature. *Water Res.* 37, 4561–4572.
- Gerhardt M., Pelenc V., Bäuml M., 2007. Application of hydrolytic enzymes in the agricultural biogas production: Results from practical applications in Germany, *Biotechnology Journal*. 2, 1481–1484
- Grobicki A. 1997. Design manual for anaerobic treatment of industrial effluent. WRC, Swindon.
- Gu X.Y., Wong J.W.C., 2004. Identification of inhibitory substances affecting bioleaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge. *Environmental Science & Technology*. 38, 2934–2939.
- Hanafi M., Eltaib, S. M., Ahmad, M. B. 2000. Physical and chemical characteristics of controlled release compound fertilizer. *Eur. Polym. J.* 36, 2081–2088.
- Hanay O., Hasar H., Kocer N.N., Aslan S., 2008. Evaluation for agricultural usage with speciation of heavy metals in a municipal sewage sludge. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 81, 42–46.
- Hartmann H., Angelidaki I., Ahring B.K., 2000. Increase of anaerobic degradation of particulate organic matter in full- scale biogas plants by mechanical maceration. *Water Sci. Technol.* 41, 145–153.
- Heilmann SM, Jader LR, Sadowsky MJ, Schendel FJ, von Keitz MG, Valentas JK. 2011. Hydrothermal carbonization of distiller's grains. *Biomass Bioenergy*. 35, 2526-33.
- Hendriks M., Zeeman G., 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 100 1, 10–18.

- Igoni A., Ayotamuno M., Eze C., Probert S., 2007. Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste. *Applied Energy*. 85, 430–438
- International Energy Agency (IEA). World primary energy supply. <http://www.iea.org/>; consulted on 15 August 2013.
- International Energy Agency. World energy outlook 2009. IEA; 2009.
- Inyang M., Gao B., Pullammanappallil P., Ding W., Zimmerman A., 2010. Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*. 101 8868–8872.
- Inyang M., Gao B., Yao Y., Xue Y., Zimmerman A., Pullammanappallil P., Cao X., 2012. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource Technology*. 110, 50–56
- Kasozi G.N., Zimmerman A.R., Nkedi-Kizza P., Gao B., 2010. Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (biochars). *Environ. Sci. Technol.* 44, 6189–6195.
- Kavitha D., Namasivayam C., 2007. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresour. Technol.* 98, 14–21.
- Kim J., Park C., Kim T.H., Lee M., Kim S., Kim S.W., Lee J., 2003. Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 95, 271–275.
- Kim M., Ahn Y.H., Speece R.E., 2002. Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion: mesophilic vs. thermophilic. *Water Research*. 36, 4369–4385.
- Kivaisi A.K., Eliapenda S., 1995. Application of Rumen microorganisms for enhanced anaerobic degradation of bagasse and maize bran. *Biomass & Bioenergy* 8, 45–50.
- Koppar A., Pullammanappallil P., 2008. Single-stage, batch, leach-bed, thermophilic anaerobic digestion of spent sugar beet pulp. *Bioresource Technology*. 99, 2831–2839.
- Krishnan K.A., Haridas A., 2008. Removal of phosphate from aqueous solutions and sewage using natural and surface modified coir pith. *J. Hazard. Mater.* 152, 527–535.
- Kustra A., 2010. Análise de viabilidade de um sistema de gestão e aproveitamento energético de biomassa ao nível municipal – o caso do município de Espinho, Universidade de Aveiro
- Lansing S., Martin JF., Botero Botero R., Nogueira da Silva T., Dias da Silva E., 2010. Wastewater transformations and fertilizer value when co-digesting differing ratios of swine manure and used cooking grease in low-cost digesters. *Biomass and Bioenergy*. 34, 1711–1720.
- Lapa, 2012. Apontamentos das aulas de Mestrado de Energia e Bioenergia.
- Lehmann J, Joseph S. 2009. Biochar for environmental management e science and technology. *Oxford: Earthscan*.

- Lehmann J., 2007. Bio-energy in the black. *Frontiers ecol. environ.* 5, 381–387. Funke A, Ziegler F. 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioprod Bioresour.* 4, 160–77.
- Libra JA, Ro KS, Kammann C, Funke A, Berge ND, Neubauer Y, 2011. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2, 71–106.
- Lissens G., Thomsen A.B., De Baere L., Verstraete W., Ahring, B.K., 2004. Thermal wet oxidation improves anaerobic biodegradability of raw and digested biowaste. *Environ. Sci. Technol.* 38, 3418–3424.
- Lukehurst C., Frost P., Seadi T., 2010, Utilisation of digestate from biogas plants as biofertiliser, *IEA Bioenergy*
- Luste S., Luostarinen S., Sillanpää M., 2009. Effect of pre-treatments on hydrolysis and methane production potentials of by-products from meat-processing industry. *J. Hazard. Mater.* 164, 247–255.
- Ma, J., Duong, T.H., Smits, M., Verstraete, W., Carballa, M., 2011. Enhanced biomethanation of kitchen waste by different pre-treatments. *Bioresour. Technol.* 102, 592–599.
- Malamis S., Katsou E., Haralambous K.J., 2011. Study of Ni(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) removal using sludge and minerals followed by MF/UF. *Water Air Soil Pollut.* 218, 81–92.
- Mamo M., Rosen C.J., Halbach T.R., 1999. Nitrogen availability and leaching from soil amended with municipal solid waste compost. *J. Environ.* 28, 1074–1082.
- Martin M.J., Artola A., Balaguer M.D., Rigola M., 2003. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 94, 231–239.
- Mata-Alvarez J., Mace S., Llabrés P., 2000. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology.* 74, 3–16.
- Mata-Alvarez J., Cecchi F., Llabrés P., Pavan P., 1992. Anaerobic digestion of the Barcelona central food market organic wastes: experimental study. *Bioresour Technol.* 39, 39–48.
- McCarty P.L., 1964. Anaerobic waste treatment fundamentals. *Public Works*, 107–112. methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon.* 38, 1423–1436.
- Miller F.P., Wali M.K., 1995. Soils, land use and sustainable agriculture: a review. *Can. J. Soil Sci.* 75, 413–422.

- Monnet, F., 2003. An introduction to anaerobic digestion of organic wastes. Final report.
- Monte, M. 2010. Contributo para o Estudo da Valorização Energética de Biogás em Estações de Tratamento de Águas Residuais. Dissertação de Mestrado, FCT-UNL, 37-78.
- Mothe C.G., Miranda I.C., 2009. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 97, 661–665.
- Nähle, C. 1991. The contact process for the anaerobic treatment of wastewater: technology design and experiences. *Wat. Sci. Technol.*, 24:8, 179-191.
- Neyens E., Baeyens J., 2003. A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. *J. Hazard. Mater.* 98, 51–67.
- O’Flaherty V., Collins G., Mahony.T., 2006. The microbiology and biochemistry of anaerobic bioreactors with relevance to domestic sewage treatment. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 5, 39-55.
- Osman G.A., El-Tinay A.H., Mohamed E.F., 2006. Biogas production from agricultural wastes. *Journal of Food Technology*. 4, 37–39.
- OVAM (Openbare Vlaamse Afvalstoffenmaatschappij). Inventarisatie biomassa 2007–2008 (deel 2009) met potentieel 2020, OVAM, Mechelen (Belgium); 2010 [in Dutch].
- Owens JM., Chynoweth DP., 1993. Biochemical methane potential of municipal solidwaste (MSW) components. *Water Sci Technol*. 27, 1–14.
- Pandey A., Soccol C.R., Nigam P., Soccol V.T., 2000. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*. 74, 69– 80.
- Paris, J.M., Lema, J.M., Casas, C. 1983. Criterios de selección de tecnología en la
- Pelekani C., Snoeyink V.L., 2000. Competitive adsorption between atrazine and
- Pereira M.A., 2003. Anaerobic biodegradation of long chain fatty acids – biomethanization of biomass-associated LCFA as a challenge for the anaerobic treatment of effluents with high lipid/LCFA content. Departamento de Engenharia Biológica – Universidade do Minho, Portugal.
- Petersson A., Thomsen MH., Hauggaard-Nielsen H., Thomsen AB., 2007. Potential bioethanol and biogas production using lignocellulosic biomass from winter rye, oilseed rape and faba bean. *Biomass Bioenergy*. 31, 812–9.
- Podar D., Ramsey M. H., 2005. Effect of alkaline pH and associated Zn on the concentration and total uptake of Cd by lettuce: comparison with predictions from the CLEA model. *Sci. Total Environ*. 347, 53–63.
- **Portal das Energias Renováveis 2001** - Atualidade: Biocombustíveis gasosos: http://www.energiasrenovaveis.com/DetalheConceitos.asp?ID_conteudo=71andID_area=2andID_sub_area=3, acedido em Agosto de 2013.

- Rafique R., Poulsen G., Nizami A.S., Asam, Z., Murphy J.D., Kiely, G., 2010. Effect of thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatments to enhance methane production. *Energy*. 35, 4556–4561.
- Rajeshwari K., Balakrishnan M., Kansal A., Lata K., Kishore V. 1999. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 4, 135-156.
- Ramke HG, Blohse D, Lehmann HJ. 2012. Hydrothermal carbonization of organic municipal solid waste e scientific and technical principles. *Müll Abfall*. 9, 476-83.
- Rasi S., Veijanen A., Rintala J., 2007. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy*. 32, 1375–1380
- Raven P., Johnson G., 2001. Biology, Sixth Edition, *McGraw-Hill Companies*
- Ress BB., Calvert PP., Pettigrew CA., Barlaz MA., 1998. Testing anaerobic biodegradability of polymers in a laboratory-scale simulated landfill. *Environ Sci Technol*. 32, 821–7.
- Rigby H., Smith S., 2011. New Markets for Digestate from Anaerobic Digestion. *Wrap – Material change for better environment*.
- Roberts K.G., Gloy B.A., Joseph S., Scott N.R., Lehmann J., 2010. Life cycle assessment of biochar systems: estimating the energetic, economic, and climate change potential. *Environ. Sci. Technol*. 44, 827–833.
- Rowell D.M., Prescott C.E., Preston C.M., 2001. Decomposition and nitrogen mineralization from biosolids and other organic materials: relationship with initial chemistry. *J. Environ*. 30, 1401–1410.
- Sandberg M., Ahring B.K., 1992. Anaerobic treatment of fish-meal process wastewater in a UASB reactor at high pH. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 36, 800–804.
- Santos, Paulo. 2000. "Guia Técnico de Biogás", ISBN 972 852 12 19. Amadora : CCE-Centro para a Conservação de Energia, 2000.
- Santosh Y., Sreekrishnan T., Kohli S., Rana V., 2004. Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques—a review. *Bioresource Technology*. 95, 1–10
- Shaviv A., 2000. Advances in controlled release fertilizers. *Adv. Agron*. 71, 1–49.
- Sialve B., Bernet N., Bernard O., 2009. Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable. *Biotechnology Advances*. 27, 409–416.
- Smet E., Van Langenhove H., 1999. The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste. *Atmos Environ*. 33, 1295–303.

- Sud D., Mahajan G., Kaur M.P., 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. *Bioresour. Technol.* 99, 6017–6027.
- Sun L., Wan S., Luo W., 2013. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies. *Bioresource Technology*. 140, 406–413
- Switzenbaum, M.S., Jewell, W.J. 1980. Anaerobic attached-film expanded bed reactor
- Takashima M., 2008. Examination on process configurations incorporating thermal treatment for anaerobic digestion of sewage sludge. *J. Environ. Eng.* 134, 543–549.
- Teak-Keun Oh., Shinogi Y., Lee S., Choi B., 2013. Utilization of biochar impregnated with anaerobically digested slurry as slow-release fertilizer. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 000, 1–7.
- Thu C.T.T., Cuong P.H., Hang L.T., Van Chao N., Anh L.X., Trach N.X., Sommer S.G., 2012. Manure management practices on biogas and non-biogas pig farms in developing countries e using livestock farms in Vietnam as an example. *J. Clean. Prod.* 27, 64-71.
- treatment. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 52:7, 1953-1965.
- Turovskiy IS, Mathai PK., 2006. Wastewater sludge processing. New York: Wiley.
- Uchimiya M., Lima I.M., Klasson K.T., Chang S.C., Wartelle L.H., Rodger, J.E., 2010. Immobilization of heavy metal ions (Cu-II, Cd-II, Ni-II, and Pb-II) by broiler litter-derived biochars in water and soil. *J. Agric. Food Chem.* 58, 5538–5544.
- Valix M., Cheung W.H., McKay G., 2004. Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. *Chemosphere*. 56, 493–501.
- Valo A., Carrère H., Delgenès J., 2004. Thermal, chemical and thermo-chemical pre treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79, 1197–1203.
- Vandevivere P., Baere L., Verstraete W., 2001. Types of anaerobic digesters for solid wastes.
- Verheijen F., Jeffery S., Bastos A.C., Velde M.v.d., Diafas I., 2009. Biochar application to soils – a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions. *Office for the Official Publications of the European Communities, Luxemburg*. 149.
- Ward J., Hobbs J., Holliman P., Jones D., 2008. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resour: Review. *Bioresource Technology*. 99, 7928–7940
- Wilson C.A., Novak J.T., 2009. Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment. *Water Res.* 43, 4489–4498.

- Wu L., Liu M., 2008, Preparation and properties of chitosan coated NPK compound fertilizer with controlled-release and waterretention. *Carbohydr. Polym.* 72, 240–247.
- Yang, Y.N., Sheng G.Y., 2003. Pesticide adsorptivity of aged particulate matter arising from crop residue burns. *J. Agr. Food Chem.* 51, 5047–5051.
- Yao Y., Gao B., Inyang M., Zimmerman A., Cao X., Pullammanappallil P., Yang L., 2011. Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: Characterization and phosphate removal potential. *Bioresource Technology*. 102,6273–6278
- Young, J. C. 1983. The anaerobic filter - past, present and future. *In: Proc. Third Int. Symp. On Anaerobic Digestion*, 91-105.
- Yuan J.H., Xua R.K., Zhang H., 2011. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresour. Technol.* 102, 3488– 3497.
- Yuan X.Z., Shi X.S., Zeng S.J., Wei, Y.L., 2011. Activated carbons prepared from biogas residue: characterization and methylene blue adsorption capacity. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86, 361–366.